GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

VOLUME LVIII

ROMA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

1928 - VI

PADOA M. e VITA Nerina. — Alcuni rilievi sulle prime esperienze riguardanti rendimenti fotochimici con luci complesse. - Nota V.

Nelle note I e III (1) abbiamo studiato insieme ad altre reazioni quella di ossidazione dell'acido iodidrico e di addizione del bromo all'acido cinnamico arrivando alla conclusione che l'azione fotochimica di frequenze di luce diverse è maggiore quando queste agiscono separatamente che non quando agiscono unitamente.

Per la seconda reazione A. Berthoud e J. Béraneck (2) credono di poter spiegare i fatti da noi osservati con la relazione da loro stabilita fra l'azione fotochimica e l'intensità luminosa; secondo questi AA. in questa reazione l'azione è proporzionale alla radice quadrata dell'intensità e non all'intensità come di solito si verifica. Per tanto l'azione delle luci componenti sarebbe necessariamente maggiore di quella della luce risultante, perchè questa è più intensa.

Il Prof. A. Berthoud ha voluto gentilmente, per corrispondenza, richiamare la nostra attenzione anche sulla reazione di ossidazione dell'acido iodidrico, per la quale ha compiuto analoghe osservazioni non ancora pubblicate. Indubbiamente le osservazioni del Prof. Berthoud vanno tenute nel massimo conto, ma non bastano, a nostro avviso, a spiegare i fatti da noi osservati, ed è per questo che riteniamo necessario riesaminare le predette reazioni da questo punto di vista.

Bromurazione dell'acido cinnamico. — Nelle nostre esperienze si è operato in condizioni diverse di concentrazione del bromo avendo il Berthoud impiegato soluzioni molto più povere di questo elemento (3). In queste condizioni egli trova che si ha proporzionalità fra l'azione chimica e la radice quadrata dell'intensità luminosa, mentre nelle nostre condizioni le relazioni fra queste due grandezze sono più complicate, sebbene entro certo limiti d'intensità si abbia la proporzionalità fra questa e l'azione chimica. Ora, come fu già notato nella pubblicazione citata, noi ci siamo messi nelle più svariate condizioni nei rapporti

(1) Questa Gazzetta, 54, 147 (1924); 56, 375 (1926). (2) J. Chem. Phys., 24, 213 (1927). (3) L'azione acceleratrice iniziale attribuita dagli A.A. alla presenza di sostanze contenute nel tetracloruro di carbonio, non fu osservata da noi e comunque i nostri tempi di esposizione furono sufficientemente lunghi da eliminare gli errori che potevano derivare da una velocità non uniforme.

delle intensità luminose delle singole luci colorate e della luce bianca, e sempre abbiamo trovato che le prime danno un'azione superiore alla luce bianca. Che questo non possa essere conseguenza soltanto della minore intensità delle luci singole è dimostrato inoltre dal diverso rendimento che si ottiene variandone l'ordine e variando il solvente; e finalmente dall'avere noi osservato che la luce filtrata attraverso una soluzione opportunamente concentrata di solfato di nichel, che assorbiva il 55 % dell'energia luminosa, produceva lo stesso effetto della luce bianca.

Ossidazione dell'acido iodidrico. — Nelle pubblicazioni citate abbiamo ritenuto che l'azione fotochimica sia proporzionale all'intensità luminosa; le osservazioni del Berthoud ci hanno mossi a ripetere le esperienze ed abbiamo trovato che se si fa agire la luce per tempi tali da arrivare alla stessa concentrazione di jodio, le azioni chimiche stanno sensibilmente fra loro come le radici quadrate delle intensità; se invece (come si era fatto in precedenza) si fanno agire le due intensità diverse per tempi uguali, le azioni chimiche risultano proporzionali alle intensità [1]. Anche qui però non si deve escludere che il maggior rendimento prodotto dalle luci singole, sia dovuto anche a ragioni diverse dalla variazione dell'intensità e ciò perchè noi abbiamo trovato per tentativi un filtro di luce (solfato di rame ammoniacale di opportuna concentrazione) che pure intercettando il 53 % dell'energia luminosa, dava luogo ad un'azione superiore a quella della luce bianca. Noteremo qui che l'influenza delle variazioni dell'intensità luminosa potrebbe costituire una spiegazione almeno parziale della diversità di rendimento che si è notata confrontando i risultati ottenuti con luci colorate provenienti da filtri, con quelli prodotti dall'azione globale dello spettro luminoso.

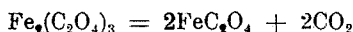
[1] La differenza dei risultati a seconda del modo di operare dipenderebbe dall'azione catalizzatrice esercitata dallo jodio (Winther).

Che la legge stabilita da Berthoud non possa avere portata generale, ci sembra dimostrato dalla seguente considerazione: suddividendo l'intensità di luce I in n porzioni la cui somma sia uguale ad I, la somma delle n azioni fotochimiche delle intensità luminose $\frac{I}{n}$ e l'azione dell'intensità I dovrebbero stare fra loro nel rapporto:

$$\frac{n\sqrt{\frac{I}{n}}}{I} = \sqrt{\frac{n}{I}}$$

Ora tale espressione, per n grandissimo, tende all'infinito, ciò che farebbe concludere che la diminuzione dell'intensità luminosa farebbe aumentare infinitamente il rendimento fotochimico.

SCOMPOSIZIONE DELL'OSSALATO FERRICO. — La reazione fotochimica:

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2FeC_2O_4 + 2CO_2$$

è pure fra quelle da noi studiate. Sebbene questa reazione sia stata da tempo esaminata dal punto di vista degli effetti della variazione d'intensità luminosa, sebbene sia stata ritenuta come obbediente alla legge di proporzionalità fra l'azione e l'intensità luminosa (dato che fu impiegata per misure attinometriche) abbiamo voluto compiere alcune esperienze operando con le soluzioni e col metodo di titolazione indicato a suo tempo. Si sono qui cercati per tentativi i tempi occorrenti per avere azioni uguali con diverse intensità.

Tempi d'azione	Distanze dalla sorg. lum. in cm.	Rapporto delle intensità	Rapporto delle azioni
5' 50'	17 50	1:8,7	1:10
2' 20'	17 50	1:8,7	1:10
La stessa reazione sensibilizzata con chinina:			
3'8" 30'	16 50	1:9,8	1:9,6
3'8" 120"	16 100	1:30	1:38

La proporzionalità fra l'azione chimica e l'intensità luminosa esiste dunque in questo caso per notevoli variazioni d'intensità.

ALTRE REAZIONI. — Riferendoci alle altre nostre ricerche noteremo che nell'azione della luce sulla miscela cloro-idrogeno abbiamo osservato ([5]) che la luce bianca dà più della somma delle componenti; se dunque anche qui, come si ritiene da C. Winther ([6]) che in generale avvenga, le luci deboli rendono proporzionalmente più delle intense l'effetto da noi osservato viene ad agire in senso contrario e così fortemente da superare l'*handicap* delle luci forti.

Riteniamo utile poi di ricordare appena di sfuggita che nelle azioni fotografiche, pure da noi studiate dal medesimo punto di vista, la proporzionalità fra intensità ed azione esiste entro larghi limiti, e l'effetto

([5]) **Questa Gazzetta, 56**, 164 (1926). ([6]) Z. ph. Ch. **120**, 32 (1926).

delle luci monocromatiche supera quello della luce bianca, purchè l'ordine d'azione sia opportuno. Pertanto dalla revisione delle nostre ricerche, in vista dei risultati delle esperienze di Berthoud, riteniamo di poter concludere che la somma delle azioni delle luci componenti è diversa ed in generale maggiore di quella della luce complessa risultante, non soltanto per quegli effetti che possono prodursi con le variazioni delle intensità luminose ma ancora ed in certi casi soltanto per effetti specifici dovuti alle variazioni di frequenza della luce.

Parma. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Agosto 1927.

CANNERI G. — **Sui vanadicovanadati.**

Col nome di vanadicovanadati s'intendono quei composti definiti che risultano dalla combinazione dei vanadati con i vanaditi alcalini. Essi contengono cioè accanto al vanadio pentavalente una certa quantità del prodotto di parziale riduzione dell'anidride vanadica e cioè vanadio tetravalente. Si ottengono infatti, per via liquida, riducendo parzialmente i vanadati acidi oppure addizionando ai vanadati alcalini i sali di vanadile.

I meglio conosciuti sono i seguenti:

$2Na_2O.2V_2O_4.V_2O_5.13H_2O$	prismi bruni
$2K_2O.2V_2O_4.V_2O_5.6H_2O$	cristalli verde-bruno
$5K_2O.2V_2O_4.4V_2O_5.H_2O$	cristalli rosso-porpora
$(NH_4)_2O.2V_2O_4.2V_2O_5.14H_2O$	cristallli verde-bruno
$3(NH_4)_2O.2V_2O_4.4V_2O_5.6H_2O$	tavole color porpora
$(NH_4)_2O.V_2O_4.4V_2O_5$	cristalli verdi.

Si conoscono inoltre i due:

$$Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5 \qquad K_2O.V_2O_4.8V_2O_5$$

ottenuti da Prandtl [1] fondendo l'anidride vanadica con carbonato o fosfato alcalino e lisciviando la massa fusa.

[1] Ber., 38, 657 (1905).

L'esistenza di questi composti di mescolanza, secondo la classificazione di Biltz, che si originano per fusione, porta a considerare l'analogia che tali combinazioni presentano coi così detti bronzi di wolframio, i quali, come è noto, risultano dalla combinazione di una molecola di wolframito alcalino con una o più molecole di anidride volframica. Ma questa analogia si ritrova anche nel modo di formazione di tali composti. I due individui ottenuti dal Prandtl si sarebbero formati per spontanea riduzione parziale del vanadato acido durante il raffreddamento e conseguente sviluppo dell'ossigeno dalla massa fusa. In modo analogo i bronzi di volframio oltre che per la riduzione provocata nella massa con gli opportuni mezzi di riduzione, si formano, sebbene in piccola parte, anch'essi per spontanea riduzione dei volframati molto acidi. Questo fu notato per la prima volta da Scheibler rifondendo i metavolframati alcalini, e in seguito da Parravano ([2]) fondendo miscugli di volframato sodico ed anidride volframica molto più ricchi di questa ultima.

Queste considerazioni di analogia mi hanno indotto a studiare le forme di combinazione tra vanadio pentavalente e tetravalente data la molteplicità di forme che compaiono nei bronzi di volframio. Inoltre ho voluto cercare di approfondire e spiegare quel fenomeno molto più appariscente nel caso del vanadio di quanto sia per il volframio, che accompagna la formazione di tali composti e cioè lo sviluppo di ossigeno.

È noto da tempo che per aggiunta di carbonati alcalini ad una massa fusa di acido vanadico, questa, lasciata raffreddare, si solidifica con sviluppo di ossigeno. Hautefeuille ([3]), che fu il primo ad osservare il fenomeno, suppose che fosse da paragonarsi a quello che avviene nell'argento quando il metallo passa dallo stato liquido al solido. L'Autore, in altre parole, riteneva che con un processo puramente fisico, i vanadati alcalini fusi, assorbissero ossigeno dall'aria e lo restituissero durante la solidificazione. Misurando le quantità di ossigeno posto in libertà nel raffreddamento nel vuoto dei vanadati trovò che tale quantità era tanto maggiore quanto più acido era il vanadato. In seguito Prandtl ([4]) osservò che, fondendo pentossido di vanadio con carbonato o fosfato sodico, non solo la massa si raffredda con sviluppo di ossigeno, ma la quantità di ossigeno emesso sarebbe corrispondente ad altrettanto vanadio tetravalente combinato nella massa fusa sotto forma di vanadico-vanadato. Prandtl, lisciviando queste masse fuse, ottenne dei residui

([2]) Questa Gazzetta, 39, II, 55 (1909). ([3]) Compt. Rend., 90 704 (1880).
([4]) loc. cit.

di splendore grafitico la cui composizione corrispondeva alle formule precedentemente riportate.

Secondo questo Autore, lo sviluppo di ossigeno nella solidificazione dei vanadati acidi, osservato da Hautefeuille, è dovuto ad un fenomeno chimico che si manifesta con una spontanea parziale riduzione dell'acido vanadico all'atto della solidificazione. La quantità dell'ossigeno emesso sarebbe in stretta relazione con la composizione del corpo solido separantesi dalla massa fusa.

Che lo sviluppo di ossigeno dei polivanadati debba, come dice Prandtl, attribuirsi alla formazione di composti risultanti dalla parziale riduzione dell'acido vanadico sembra fuori dubbio. Non viene però affatto dimostrato, neppure in via ipotetica, quale sia il meccanismo della riduzione di una parte dell'acido vanadico, riduzione che non trova una logica evidente giustificazione nella reazione che avviene nella massa fusa tra acido vanadico e alcali. In altri termini Prandtl si limita alla constatazione del fatto che all'abbassarsi della temperatura interviene la dissociazione di un composto più ricco in uno meno ricco di ossigeno e che questo si svolge liberamente. L'Autore insomma non spiega affatto la reazione della parziale dissociazione dell'anidride vanadica la cui tensione di vapore alla temperatura di poco superiore a quella di fusione, ha un valore praticamente trascurabile.

Io ho ripreso in esame il fenomeno con lo scopo di cercare di chiarirne l'intima natura. Partendo dal presupposto, ormai assodato da Prandtl, che l'ossigeno che si svolge sia in relazione all'acido vanadico ridotto e, per di più, combinatosi sotto forma di vanadicovanadato, è lecito domandarci se, variando opportunamente le concentrazioni della base e dell'acido nella massa fusa, siano uno solo o più di uno i composti che si formano tra l'aeido vanadico, l'acido ipovanadico e la base.

Che il fenomeno sia strettamente legato alla formazione di composti definiti stabilizzati dalla presenza di una base forte viene ad essere dimostrato anche dal fatto che esso è in certo qual modo dipendente dalla forza della base che viene posta a reagire con la massa fusa.

Prandtl aveva notato che lo sviluppo di ossigeno dalla massa fusa di acido vanadico addizionata di carbonato sodico nelle debite proporzioni è pressochè lo stesso se si addiziona al posto del carbonato la quantità corrispondente di fosfato. Io ho potuto constatare che lo sviluppo di ossigeno si compie indipendentemente dall'anione col quale il metallo alcalino è combinato. Si ha infatti sviluppo di ossigeno addizionando sia il borato che il silicato che l'arseniato ecc. Ho inoltre constatato che il fenomeno dello sviluppo di ossigeno oltre che al sodio ed al potassio è comune agli altri metalli alcalini ed al tallio ma non compare

in modo evidente ed apprezzabile, quando l'anidride vanadica venga fatta fondere con gli ossidi degli altri metalli compresi gli alcalino-terrosi.

Ciò porta ad ammettere che, dei vanadico-vanadati, solo i sali dei metalli alcalini e cioè di basi forti, siano complessi stabili.

Diagramma 1

L'anidride uanadica, allo stato di purezza, non possiede la proprietà di emettere ossigeno durante la solidificazione, nè il benchè minimo sviluppo di gas si nota nella solidicazione dei menavanadati che risultano dalla combinazione dell'anidride vanadica con una base molecola a molecola. La curva che rappresenta le quantità di ossigeno emesso in funzione della composizione dei miscugli acido vanadico ossido alcalino deve presentare almeno un punto caratteristico corrispondente al massimo sviluppo di ossigeno.

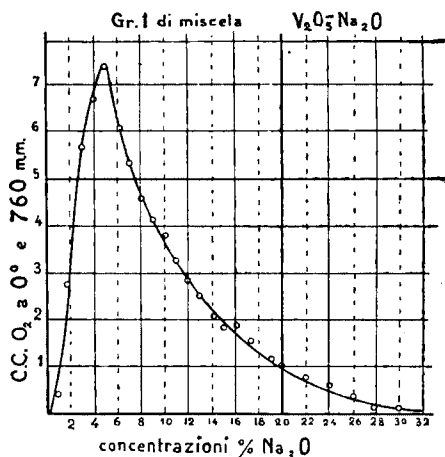
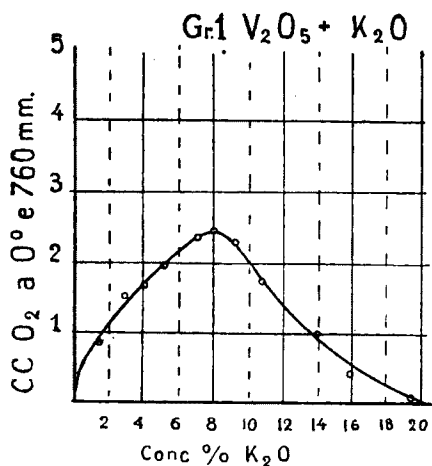



Diagramma 2

Allo scopo di indagare se esista una relazione quantitativa tra l'ossigeno emesso e la composizione del vanadicovanadato che prende origine nella massa fusa ho determinato con una misura gas-volumetrica i volumi di ossigeno sviluppati da masse di nota concentrazione di miscugli di anidride vanadica-ossido-alcalino.

I diagrammi 1, 2 e 3 rappresentano questi volumi di ossigeno in funzione della concentrazione dei miscugli di anidride vanadica rispettivamente con ossido di sodio, ossido di potassio, ossido talloso. In un fornello a combustione veniva riscaldata una canna di vetro infusibile nell'interno della quale era Introdotta un'ampia navicella di platino contenente il miscuglio precedentemente fuso in con-

tatto dell'aria e lasciato prima raffreddare. La canna, a perfetta tenuta, era in comunicazione da una parte con una sorgente di anidride carbonica che veniva accuratamente purificata e seccata, dall'altra con un comune azotometro adattato in modo da poter misurare quantità anche molto piccole di gas.

In un primo tempo la massa contenuta nella navicella veniva fatta fondere lasciando libero ingresso all'aria nell'interno della canna ed era anzi mantenuta a lungo a temperatura superiore a quella di fusione in corrente d'aria, onde assicurarsi che l'ossidazione dell'acido vanadico fosse completa. A questo punto la canna veniva messa in comunicazione con la sorgente di anidride carbonica allo scopo di allontanare tutta l'aria contenuta nell'apparecchio. Quando si era sicuri che questa era scacciata completamente, abbassando le fiamme, si faceva raffreddare molto lentamente la canna fino in vicinanza del punto di solidificazione della massa fusa; temperatura alla quale si iniziava lo sviluppo di ossigeno. Quando la massa era completamente solidificata mediante l'afflusso dell'anidride carbonica si spostava l'ossigeno dall'apparecchio raccogliendolo nell'azotometro contenente una soluzione di potassa al 30 %. Siccome, per quanto si facesse avvenire la solidificazione della massa in un intervallo più lungo possibile di tempo, rimaneva sempre in piccola quantità dell'ossigeno racchiuso nella massa solida, questa veniva nuovamente riportata a fusione in corrente di anidride carbonica e fatta raffreddare di nuovo onde raccogliere anche questa parte di gas.

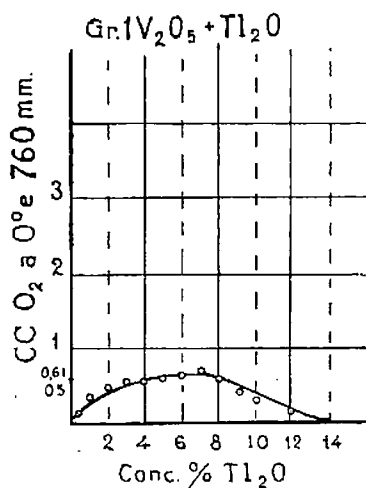



Diagramma 3

I volumi di ossigeno ottenuti e riferiti a un grammo di miscuglio a fianco delle relative composizioni riportate nelle tabelle A, B, C, permettono di costruire le curve dei diagrammi 1, 2, 3.

Queste curve non presentano che un solo punto di massimo sviluppo di ossigeno. Nel caso del sistema Na_2O-V_2O_5 (diagramma 1) il fenomeno presenta una imponenza maggiore che per gli altri. Lo sviluppo di osssigeno cresce molto rapidamente con la concentrazione fino ad un valore massimo che corrrisponde al 5 % circa di Na_2O, indi decresce regolarmente fino ad annullarsi in vicinanza della concentrazione 30 % di Na_2O.

TABELLA *A*. - Sistema: V_2O_5-Na_2O (gr. 2,5 $V_2O_5 + Na_2O$).

Concentrazione °/o	cc. O_2 a 0° e 760	cc. O_2 rifer. a 1 gr.	Concentrazione °/o	cc. O_2 a 0° e 760	cc. O_2 rifer. a 1 gr.
1	0,99	0,41	14	5,37	2,08
2	6,55	2,77	15	5,13	1,90
3	13,15	5,66	16	5,26	1,95
4	16,02	6,65	17	4,23	1,57
5	17,39	7,31	19	2,98	1,08
6	16,93	6,00	20	3,11	1,12
7	13,03	5,20	22	2,63	0,93
8	11,37	4,50	24	1,75	0.61
9	10,33	4,09	26	0,87	0,30
10	9,93	3,89	28	0,48	0,15
11	8,30	3,25	30	0,44	0,14
12	7,51	2,90	32	tracce	
13	6,51	2,50			

Nel sistema K_2O-V_2O_5 (diagramma 2), il massimo sviluppo di ossigeno si verifica alla concentrazione dell'8 °/o di ossido alcalina cessa praticamente a quella del 30 °/o.

Lo sviluppo di ossigeno dai miscugli anidride-vanadica ossido talloso (diagramma 3), è molto minore che nel caso dei precedenti; è massimo alla concentrazione del 7 °/o circa di ossido talloso e si annulla alla concentrazione del 14 °/o.

TABELLA *B*. - Sistema: V_2O_5-K_2O (gr. 2,2 $V_2O_5 + K_2O$).

Concentrazione °/o	cc. O_2 a 0° e 760	cc. O_2 rifer. a 1 gr.	concentrazione °/o	cc. O_2 a 0° e 760	cc. O_2 rifer. a 1 gr.
0,5	1,24	0,61	9	5,22	2,04
1,5	2,01	0.97	10	3,72	1,60
3	3,26	1,54	11	3,04	1,29
4	3,61	1,69	12	2,03	0,84
5	4,41	1,99	14	0,98	0,40
6	4,10	1,86	16	0.89	0,36
7	5,47	2,45	18	0,79	0,30
8	5,78	2,56	20	tracce	

TABELLA C. - Sistema: V_2O_5-Tl_2O (gr. 2,1 V_2O_5 + Tl_2O).

Concentrazione %	cc. O_2 a 0° e 765	cc. O_2 rifer. a 1 gr.	Concentrazione %	cc. O_2 a 0° e 760	cc. O_2 rifer. a 1 gr.
0,5	0,262	0,13	7	1,23	0,61
1	0.646	0,32	8	1,06	0,53
2	0,868	0,43	9	0,870	0.44
3	1,05	0,52	10	0,40	0,20
4	1,11	0,55	12	0,242	0,12
5	1,14	0,57	14	tracce	
6	1,19	0,54			

Per avere un'idea dei valori della temperatura alla quale avviene lo sviluppo di ossigeno e la solificazione dei liquidi bruni dei quali l'ossigeno si svolge in vicinanza del passaggio di stato, ho studiato col metodo termico l'evoluzioni che si compiono al raffreddamento dei miscugli di anidride vanadica ed ossidi alcalini fusi. Mi sono servito allo scopo di un fornelletto elettrico verticale nel quale veniva introdotto il crogiuolo di platino contenente il miscuglio da fondere. Come pirometro ho adoperato una coppia termoelettrica platino platino-rodio, la cui saldatura fredda era collegata con un sensibilissimo millivoltmetro.

Il tratto di concentrazione particolarmente interessante è quello che è compreso tra l'anidride vanadica pura e la composizione del metavanadato alla quale non compaiono quei fenomeni lo studio dei quali forma lo scopo principale di questo lavoro. Ho colto frattanto l'occasione di determinare col metodo termico i valori del punto di fusione dei composti definiti tra anidride vanadica e i metalli alcalini che erano stati calcolati col metodo dei calori specifici da Carnelley [5] ed ho costruito i diagrmmi di fusione dei sistemi anidride vanadica-ossido alcalino.

I miscugli venivano preparati pesando prima l'anidride vanadica fusa in crogiuolo di platino e aggiungendo la quantità calcolata di carbonato alcalino. Dopo aver rifusa la massa con precauzione era mantenuta a fusione per lungo tempo onde garantirsi della omogeneità, e quindi era lasciata raffreddare nell'interno del fornello con la velocità di raffreddamento più piccola possibile.

Nei diagrammi di stato riportati il tratto di concentrazioni nel quale ha luogo il massimo sviluppo d'ossigeno è quello compreso tra l'eutectico A e l'anidride vanadica pura. Uno qualunque dei miscugli compresi tra queste concentrazioni portato a fusione e lasciato lentamente raffreddare

(5) J. Chem. Soc., 29, 499 (1876-1878).

mostra i seguenti fenomeni: quando la temperatura del bagno è sufficientemente abbassata cominciano a separarsi grossi cristalli che vanno sviluppandosi a raggiera dalla periferia verso il centro del crogiuolo; rimane però fra cristallo e cristallo un liquido bruno mobile che rimane tale per un ulteriore abbassamento della temperatura fino a che s'inizia lo sviluppo di bolle gassose dall'interno di questo liquido bruno che aumentando di volume ricopre tutta la massa dei cristalli separatisi precedentemente. Lo sviluppo di ossigeno continua per qualche tempo ancora mentre la massa schiumeggiante solidifica sulla superficie, che è la parte più fredda, e il gas che proviene dall'interno della massa ancora si fa strada attraverso piccoli crateri che si aprono sulla superficie in forma di conetti. Quando cessa lo sviluppo di gas, la massa è completamente solididificata.

Le curve di raffreddamento di tali miscugli presentano perciò un aspetto tipico comune in tutti i sistemi che è caratterizzato da tre bruschi cambiamenti nella legge di raffreddamento. Questi cambiamenti si manifestano in modo più o meno marcato sotto forma di veri e propri arresti a seconda delle concentrazioni dei miscugli considerati.

Il primo, quello cioè corrispondente alla temperatura più elevata si identifica con la separazione primaria dell'eccesso di anidride vanadica, il secondo è quello che accompagna lo sviluppo di ossigeno e che in qualche caso si risolve in diverse evoluzioni termiche ad intervalli successivi di qualche grado. Tra questa evoluzione termica e la precedente vi è un intervallo di temperatura che varia da pochi gradi fino a più di cento, come si verifica nei miscugli anidride vanadica-ossido talloso. Un terzo arresto, che in qualche caso non si riesce a distinguere dal precedente, è quello che corrisponde alla solidificazione del liquido che emette l'ossigeno.

Il metodo termico non è purtroppo sufficiente a farci rilevare in modo preciso tutte le trasformazioni che si compiono nella massa fusa quando ri inizia lo sviluppo di ossigeno; quando cioè tra l'anidride vanadica in eccesso ed il prodotto di parziale riduzione di essa avvengono le reazioni di combinazione che portano alla formazione dei composti i quali si vanno forse trasformando secondo le variazioni continue di concentrazione della massa rispetto all'ossigeno.

In questo senso si spiegano le numerose evoluzioni termiche nelle quali si risolve l'intervallo di temperatura durante il quale si osserva lo sviluppo di ossigeno. Non potendosi dedurre alcunchè di sicuro dal metodo termico, quella parte di diagramma che è compresa tra l'eutectico A e l'anidride vanadica porta soltanto le temperature d'inizio della cristallizzazione, temperature alle quali non sono ancora intervenuti quei fenomeni che non è possibile precisare.

Ciascuna tabella nella quale sono riportati i valori numerici che hanno servito a costruire i relativi diagrammi di stato porta nell'ultima colonna le temperature osservate alle quali si inizia lo sviluppo di ossigeno per ciascuna concentrazione.

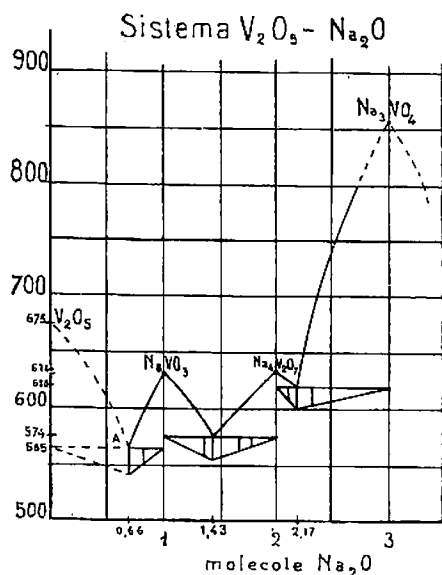



Fig. 1.

Sistema: V_2O_5-Na_2O.

Conc. in molecole Na_2O per 1 V_2O_5	Temperatura inizio di cristall.	Temperatura eutectica	Durata in secondi dell'arresto eutectico	Temperatura di sviluppo di ossigeno
0,23	650°	—	—	630°
0,37	635	—	—	580
0,45	600	—	—	575
0,51	595	—	—	570
0 59	575	—	—	560
0,66	565	565°	120	540
0,80	580	565	60	545
0,95	618	—	—	550
1	630	—	—	—
1,10	620	—	—	—
1,37	595	570	90	—
1,39	580	574	120	—
1,43	574	574	120	—
1,47	578	574	90	—
1,76	610	574	60	—
2,00	632	—	—	—
2,10	623	620	90	—
2,17	620	620	120	—
2,35	675	620	30	—
2,50	750	620	60	—
3,00	850	—	—	—

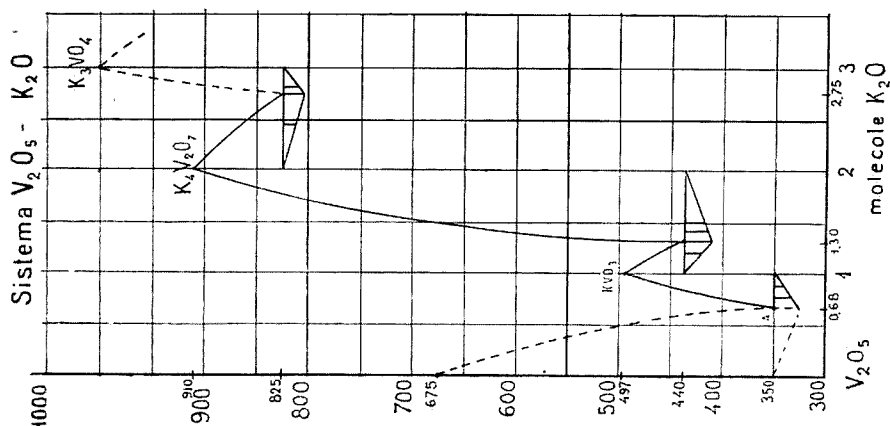



Fig. 2.

Sistema : V_2O_5–K_2O.

Conc. in molecole K_2O per 1 V_2O_5	Temperatura inizio di cristali.	Temperatura eutectica	Durata in secondi dell'arresto eutectico	Temperatura di sviluppo di ossigeno
0,15	625°	—	—	565°
0,20	600	—	—	525
0,30	550	—	—	480
0,40	520	—	—	430
0,44	500	—	—	390
0,48	475	—	—	370
0,59	375	—	—	360
0,68	350	350°	120	—
0,75	385	350	90	—
0,85	430	350	30	—
1,00	437	—	—	—
1,20	460	440	60	—
1,30	540	440	120	—
1,40	520	440	90	—
1,50	625	440	60	—
1,65	725	—	—	—
1,80	820	—	—	—
1,90	875	—	—	—
2,00	910	—	—	—
2,10	900	—	—	—
2,30	870	—	—	—
2,45	860	825	60	—
2,75	825	825	120	—
2,85	855	825	90	—
3,00	÷1000	—	—	—
3,20	975	—	—	—

Fig. 3.

Sistema: V_2O_5–Tl_2O.

Conc. in molecole Tl_2O per 1 V_2O_5	Temperatura eutectica	Temperatura eutectica	Durata in secondi dell'arresto eutectico	Temperatura di sviluppo di ossigeno
0,04	650°	—	—	540°
0,10	635	—	—	525
0,22	575	—	—	535
0,45	525	—	—	400
0,50	475	—	—	345
0,60	400	-	—	—
0,70	240	340°	—	—
0,80	360	340	120	—
0,90	375	340	90	—
1,00	390	—	30	—
1,10	375	—	—	—
1,25	350	330	—	—
1,30	330	330	60	—
1,40	320	330	120	—
7,50	335	330	90	—
1.60	370	—	60	—
1,80	390	—	—	—
1.90	395	—	—	—
2,20	400	390	—	·
2.30	390	390	—	—
2,40	420	390	—	—
2,50	450	390	—	—
2,60	470	—	60	—
2,80	515	—	120	—
2,90	550	—	90	—
3,00	555	—	—	—
3,10	550	—	—	—

Fig. 4.

Sistema : V_2O_5-Li_2O.

Conc in molecole Li_2O per 1 V_2O_5	Temperatura eutectica	Temperatura eutectica	Durata in secondi dell'arresto eutectico	Temperatura di sviluppo di ossigeno
0,10	660°	—	—	563°
0,28	630	—	—	550
0,40	610	—	—	543
0,60	580	—	—	535
0,70	564	564°	120	520
0,80	580	564	60	515
0,90	600	564	30	510
1,00	618	—	—	—
1,10	615	—	—	—
1,25	608	—	—	—
1,50	590	515	60	—
1,60	585	575	60	—
1,70	582	575	90	—
1,80	575	575	90	—
1,90	.850	575	60	—
2,00	>950	—	—	—
2,20	855	—	—	—

Dagli stessi diagrammi di fusione si rileva nettamente che l'anidride vanadica forma, con gli ossidi dei metalli alcalini e con l'ossido talloso, tre composti definiti che corrispondono al meta, piro ed ortovanadato. In qualche caso data la grande vischiosità della massa non non si può stabilire con precisione la temperatura di fusione netta ed il diagramma viene perciò descritto con le opportune riserve e tratteggiato.

Nella seguente tabella sono riportati i punti di fusione ottenuti col metodo descritto a fianco di quelli ottenuti da Carneiley nel 1878 col metodo calorimetrico.

	Punto fusione	Carnelley
V_2O_5	675°	658° ± 5°
$NaVO_3$	630	562
$Na_4V_2O_7$ . . .	632	654
Na_3VO_4	÷850	866
KVO_3	495	—
$K_4V_2O_7$	910	—
K_3VO_4	>1000	—
$LiVO_3$	618	—
$Li_4V_2O_7$	>900	—
$TlVO_3$	391	424
$Tl_4V_2O_7$	416	454
Tl_3VO_4	555	566

Lo studio termico del fenomeno dello svilvppo dell'ossigeno in funzione delle concentrazioni dei miscugli da cni il gas si svolge non fornisce elementi sufficienti per giudicare sul numero dei composti definiti che possono originarsi nella massa fusa al variare della sua composizione. Che tale sviluppo di ossigeno sia in relazione alla formazione di composti vanadicovanadici è fuori dubbio, ma sul numero di essi e sulla loro natura non si è potuto rilevare che dallo studio chimico sistematico mediante l'impiego di svariati metodi di sintesi.

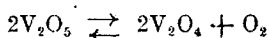
Prima però di passare alla descrizione di questi metodi ritengo opportuno di esporre quella che a me sembra la più logica spiegazione di questo fenomeno che trova la sua intima ragione nella formazione di complessi stabili tra l'acido vanadico ed il prodotto della sua riduzione parziale.

Il campo di stabilità di un aggruppamento di atomi dipende oltre che dal numero di essi dalla natura delle forze che legano questi atomi fra di loro. Esistono numerosi composti binari il cui campo di stabilità è relativamente limitato, nei quali, fatti combinare con altri aggruppamenti atomici, al crescere del numero degli atomi viene ad essere enormemente accresciuta l'area di stabilità. Tale è ad esempio il caso di composti inorganici labili che vengono stabilizzati mediante la loro combinazione con molecole di basi orgarniche. Oltre che il numero degli atomi che compongono una molecola la natura dei legami che uniscono gli atomi della stessa viene ad essese profondamente influenzata dalla comparsa di forze di coordinazione. Nei composti binari del rame la

valenza più stabile è la massima mentre nei complessi è la valenza minima quella che presenta il maggior grado di stabilità. Analogamente per il cobalto sono quelli del metallo trivalente i complessi stabili mentre i composti binari del cobalto trivalente sono pressochè sconosciuti.

Così nel caso delle anidridi vanadica e volframica, che vengono ridotte parzialmente in presenza di piccole quanlità di base il fenomeno trae probabilmente le sue profonde origini dalla influenza che esercitano i legami di natura secondaria sopra i legami primari degli atomi. La comparsa di legami secondari nella costituzione di aggruppamenti complessi quali i vanadicovanadati od i bronzi di volframio verrebbero a modificare, indebolendoli, i legami che uniscono ordinariamente l'ossigeno al metallo nell'ossido.

Secondo tale ipotesi si verrebbe a spiegare l'insieme dei fenomeni che accompagnano la separazione dei vanadicovanadati nella massa fusa. A temperatura molto superiore a quella di fusione dell'anidride vanadica tali composti non sono stabili, tanto è vero che per effetto della loro demolizione riassorbono ossigeno dall'ambiente se vengono portati a fusione in contatto dell'aria. Se la temperatura si abbassa quando la massa fusa di anidride vanadica viene addizionata di piccole quantità di ossido alcalino si arriva ad un certo punto nel quale la temperatura è compresa nell'area di esistenza dei vanadicovanadati. Ma l'anidride vanadica ancora allo stato di fusione è dissociata parzialmente secondo la schema di equilibrio:

$$2V_2O_5 \rightleftarrows 2V_2O_4 + O_2$$

che viene spostato in modo continuo a favore della formazione di V_2O_4 poichè questo viene fissato sotto forma di complesso stabile e l'ossigeno si svolge liberamente durante tutto l'intervallo di temperatura che intercede tra il limite superiore di stabilità del vanadicovanadato e la tempeıatura di solidificazione della massa fusa.

I vanadicovanadati, come abbiamo visto, si formano fondendo, nelle debite proporzioni, l'anidride vanadica con gli ossidi alcalini. Lisciviando la massa fusa con acqua, resa alcalina con qualche goccia di ammoniaca, tutto l'acido vanadico in eccesso viene portato in soluzione e resta, nella maggior parte dei casi, un residuo omogeneo talvolta costituito da prismi aciculari tal'altra da cristalli tabulari di splendore grafitico il cui colore varia dal marrone scuro fino al bleu acciaio.

Un altro metodo di sintesi dei vanadicovanadati consiste nel fondere con l'anidride vanadica i vanaditi alcalini che si possono prepa-

rare per cristallizzazione dalle soluzioni dei sali di vanadile rese fortemente alcaline con gli alcali caustici. Per questa via si ottengono composti molto acidi, cioè poveri di base, paragonabili a quelli che si formano seguendo il metodo precedente per le concentrazioni più ricche di acido vanadico.

Inoltre ho potuto preparare vanadicovanadati in cristalli molto sviluppati e assolutamente puri per fusione dei vanaditi alcalini con metavanadati. Si potrebbe pensare, a questo proposito, che i vanaditi alcalini, fusi con metavanadato in eccesso, vengano per ossidazione da parte dell'ossigeno dell'aria trasformati nei prodotti di condensazione dell'acido vanadico data la grande massa di metavanadato presente e quindi di grande quantità di base, ma effettivamente la massa fusa protegge il vanadito dall'ossidazione e si ottengono, anche in questo caso, residui cristallini completamente insolubili che contengono vanadio tetravalente.

Naturalmente i prodotti ottenuti con questo metodo sono relativamente più ricchi di base di quelli ottenuti coi metodi precedenti.

Composti ottenuti fondendo l'anidride vanadica coi carbonati alcalini.

Per fusione dell'anidride vanadica con i carbonati alcalini in proporzione crescente tra il 3 % ed il 14 % di ossido, facendo variare dell'1 % la conentrazione nelle diverse proporzioni, sono stati ottenuti vari composti.

Le masse mantenute a fusione in navicella di platino per alcune ore erano lasciate raffreddare lentamente e dopo solidificazione lisciviate a lungo con acqua leggermente ammoniale fino ad ottenere un residuo completamente insolubile. Il residuo era asciugato e sottoposto ad un accurato esame microscopico per controllarne l'omogeneità. Quando tale omogeneità era sicuramente accertata il residuo veniva analizzato.

Il metodo analitico impiegato era il seguente. I composti ottenuti si sciolgono abbastanza facilmente nell'acido solforico diluito a metà e riscaldato alla alla temperatura di 120-130°.

Onde evitare la eventuale ossidazione da parte dell'ossigeno dell'aria la soluzione del campione veniva fatta in recipiente a tappo smerigliato immerso in bagno di acido solforico. Tale recipiente veniva attraversato da una corrente di anidride carbonica.

A soluzione completa, che richiede da tre a dieci ore a seconda dei composti, si diluisce con acqua e si titola a caldo con soluzione $N/_{10}$ di permanganato. In questo modo si ottiene la quantità di vanadio te-

travalente presente nel campione. Il vanadio totale si può determinare sullo stesso campione riducendo il liquido con anidride solforosa, scacciandone quantitativamente l'eccesso con una corrente di anidride carbonica e titolando al solito con permanganato $^{N}/_{10}$, il vanadio tetravalente totale.

Volendo controllare il valore ottenuto del vanadio totale si può fondere con carbonato sodico un campione pesato del sale e lisciviare con acqua la massa fusa. Nel liquido neutralizzato con acido nitrico si precipita il vanadato mercuroso che calcinato fornisce il peso dell'acido vanadico totale. Gli alcali erano determinati per differenza.

Nella seguenti tabelle sono riportati a fianco delle composizioni dei miscugli fusi i dati analitici ottenuti analizzando i residui della lisciviazione e la formula bruta spettante agli individui chimici.

Fino alla concentrazione del 4 % in Na_2O, si ottengono dei residui che non presentano un grado sufficiente di omogeneità e quindi non sono stati analizzati. Dal 4 % fino al 6 % compreso, il residuo che si ottiene lisciviando la massa è costituito da cristalli aciculari lucenti di splendore grafitico con riflessi bleu acciaio. Questi aghi che hanno la composizione $5V_2O_5.V_2O_4.Na_2O$ costituiscono il composto definito che fu identificato dal Prandtl e da lui ottenuto fondendo l'anadride vanadica con circa 8 % di carbonato sodico.

Aumentando la concentrazione della base si ottiene un altro composto in aggregati cristallini lucenti che contengono l'acido vanadico e il prodotto della sua riduzione nel rapporto $4V_2O_5.V_2O_4.Na_2O$ fino alla concentrazione del 9 % in Na_2O compreso.

A questo composto col maggior contenuto di vanadio tetravalente corrisponde appunto il massimo sviluppo di ossigeno.

Oltre questa concentrazione al crescere del contenuto in alcali della masa fusa e al diminuire dello sviluppo di ossigeno va man mano diminuendo il vanadio tetravalente nei composti che si formano. Dal 10 % fino al 12 % di Na_2O si ottengono infatti come residuo delle lamelle lucenti nere la cui composizione corrisponde alla formula $4V_2O_5.V_2O_4.2Na_2O$ ed infine per ulteriori concentrazioni fino ad ottenere uno sviluppo apprezzabile di ossigeno si forma il composto $5V_2O_5.V_2O_4.3Na_2O$ che sembra essere il più ricco di base di questa classe di combinazioni ed il meno ricco di vanadio tetravalente. Oltre la concentrazione del 15 % di Na_2O si ottengono della masse verdi il cui residuo della lisciviazione con acqua non presenta il carattere della omogeneità.

Conc. % di Na_2O	V_2O_5 %	V_2O_5 %	Na_2O %	Formula	Aspetto e colore
4	calc. 79,96 trov. 80,01	calc. 14 6 trov. 14,73	calc. 5,45 trov. 5,26	$5V_2O_5.V_2O_4.Na_2O$	Cristalli aciculari, color bleu acciaio
5	calc. 79,96 trov. 97,72	calc. 14,6 trov. 14,5	calc. 5,45 trov. 5,78	idem.	idem.
6	calc. 79,96 trov. 79,83	calc. 14,6 trov. 14,82	calc. 5,45 trov. 5,35	idem.	idem.
7	calc. 76,06 trov. 75,80	calc. 17,36 trov. 17,41	calc. 6,48 trov. 7,79	$4V_2O_5.V_2O_4.Na_2O$	Aggregati crist. color bleu acciaio
8	calc. 76,06 trov. 76,2	calc. 17,36 trov. 17,11	calc. 6.48 trov 6,89	idem.	idem.
9	calc. 76 06 trov. 75,88	calc. 17,36 trov. 17,5	calc. 6,48 trov. 6,62	$4V_2O_5.V_0O_4.2Na_2O$	idem.
10	calc. 71,5 trov. 71,4	calc. 16,3 trov. 16,06	calc 12.2 trov. 12,54	idem.	Lamelle cristalline nere
11	calc. 71,5 trov. 71.65	calc. 16,3 trov. 15,92	calc. 12,2 trov. 12,43	idem.	idem.
12	calc. 71,5 trov. 71,32	calc. 16,3 trov. 15,84	calc. 12,2 trov. 12,84	$5V_2O_5.V_2O_4\,3Na_2O$	idem.
13	calc. 72,— trov. 71,9	calc. 13,15 trov. 13,21	calc. 14,78 trov. 14,89	idem.	Cristalli aciculari neri
14	calc. 72,1 trov. 71,75	calc. 13,15 trov. 12,97	calc. 14,75 trov. 15,28	idem.	idem.
15					Non omogeneo
16					Non omogeneo

Vanadioovanadati di potassio.

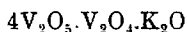
Conc. % K_2O	V_2O_5 %	V_2O_4 %	K_2O %	Formula	Aspetto e colore
6	calc. 77,8 trov. 77,9	calc. 14,2 trov. 13,82	calc. 8,05 trov. 8,28	$5V_2O_5.V_2O_4.K_2O$	Cristalli aciculari color bleu acciaio
7	calc. 77,8 trov. 77,61	colc. 14,2 trov. 14,3	calc. 8,03 trov. 8,11	idem.	idem.
8	calc. 73,7 trov. 73,93	calc. 16,8 trov. 17,1	calc. 9,51 trov. 8,98	$4V_2O_5.V_2O_4.K_2O$	Aggregati cristali. color bleu acciaio
9	calc. 73,7 trov. 73,4	calc. 16,8 trov. 16,75	calc. 9.51 trov. 9,85	idem.	idem.
10	calc 73,7 trov. 73,55	calc. 16,8 trov. 16,9	calc. 9,51 trov 9,55	idem.	idem.
11	calc. 73,7 trov. 73,81	calc. 16,8 trov. 16,57	calc. 9,51 trov. 9,62	idem.	idem.
12					Non omogeneo
13	calc. 67,3 trov. 62,2	calc. 15,3 trov. 15,11	calc. 17,4 trov. 17,69	$4V_2O_5.V_2O_4.2K_2O$	Polvere cristallina bruna iridescente
14	calc. 67,3 trov. 67,42	calc. 15,3 trov. 15,2	calc. 17,4 trov. 17,38	idem.	idem.

Anche nella reazione tra l'ossido di potassio e l'acido vanadico i composti di parziale riduzione che formano sono in stretta relazione alla composizione dei miscugli fusi.

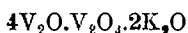
Esiste inoltre perfetta analogia di comportamento tra i due metalli alcalini che danno luogo alle medesime forme di combinazione. In accordo con quanto si rileva dalla curva delle quantità di ossigeno sviluppate in funzione delle conentrazioni nei due casi, il composto definito:

$$5V_2O_5.V_2O_4.K_2O$$

si forma in quantità apprezzabile solo alla concentrazione del 6 % di K_2O; ed il composto:

$$4V_2O_5.V_2O_4.K_2O$$

contenente la massima quantità di vanadio tetravalente, prende origine appunto aalla concentrazione del 10 % circa alla quale corrsponde il massimo sviluppo di ossigeno.

Non si può stabilire se oltre il composto:

$$4V_2O.V_2O_4.2K_2O$$

che compare nell'arricchimento della massa fusa di alcali, esiste anche quello contenente tre molecole di ossido perchè oltre la concentrazione del 14 % si ottengono dei residui omogenei.

Fusione dei vanadati coi metavanadati alcalini.

I vanadati alcalini si preparano per aggiunta di alcali caustici in eccesso alle soluzioni dei sali vanadile.

Si conoscono i composti:

$Na_2(V_4O_9).7H_2O$ massa cristallina bruna (Crow) [6].
$K_2(V_4O_9).7H_2O$ aggregati cristallini bruni (Berzelius) [7].

Fondendo questi due sali con 5 volte il loro peso di metavanadato rispettivamente sodico e potassico e lisciviando le masse fuse con

(6) J. Chem. Soc., **30**, 453 (1876). (7) Pogg. Ann., **22**, 1 (1876).

acqua si ottengono dei residui cristallini lucenti la cui composizione corrisponde alle formula:

$V_2O_5.V_2O_4.Na_2O$ cristalli tabulari neri lucenti.
$V_2O_5.V_2O_4.K_2O$ lamelle cristalline nere.

	trov. %:	V_2O_5	44,32;	V_2O_4	40,67;	Na_2O	15,01.
per $V_2O_5.V_2O_4.Na_2O$	calc. :		44,5;		40,5;		15,1.
	trov. %:	V_2O_5	41,3;	V_2O_4	37,55;	K_2O	21,19;
per $V_2O_5.V_2O_4.K_2O$	calc. :		41,1;		37,57;		21,27.

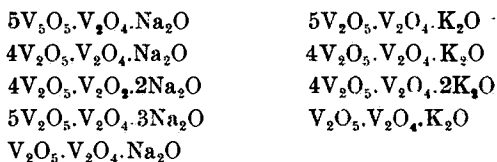
RIASSUNTO.

Il fenomeno dello sviluppo di ossigeno durante il raffreddamento dei miscugli fusi di anidride vanadica ed ossidi alcalini è stato studiato dettagliatamente e spiegato.

Esso è strettamente legato alla formazione di complessi vanadico-vanadici composti ai quali si perviene mediante nuovi metodi di sintesi. Sono stati costruiti i diagrammi di stato dei sistemi:

V_2O_5-Na_2O ; V_2O_5-K_2O ; V_2O_5-Li_2O ; V_2O_5-Tl_2O.

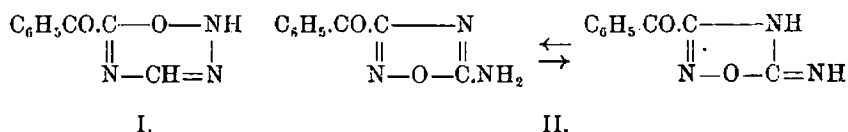
Sono stati preparati i seguenti cumposti:

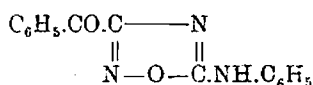
$5V_5O_5.V_2O_4.Na_2O$	$5V_2O_5.V_2O_4.K_2O$
$4V_2O_5.V_2O_4.Na_2O$	$4V_2O_5.V_2O_4.K_2O$
$4V_2O_5.V_2O_2.2Na_2O$	$4V_2O_5.V_2O_4.2K_2O$
$5V_2O_5.V_2O_4.3Na_2O$	$V_2O_5.V_2O_4.K_2O$
$V_2O_5.V_2O_4.Na_2O$	

Colgo l'occasione per ringraziare il sig. *Guglielmo Somigli*, laureando, che mi ha coadiuvato validamente nell'esecuzione della parte sperimentale di questo lavoro.

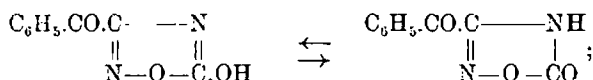
Firenze. — Istituto di chimica inorganica e chimica fisica della R. Università. Luglio 1927.

PONZIO G. e CERRINA C. — Ricerche sulle diossime. - (XLVI).

Subito dopo aver scoperto i perossidi delle diacilgliossime (dinitrosoacili) $R.CO(C_2N_2O_2)CO.R$, Holleman ne studiò il comportamento verso l'ammoniaca ([1]), e facendola agire sul perossido della dibenzoilgliossima $C_6H_5.CO(C_2N_2O_2)CO.C_6H_5$, ottenne una sostanza $C_9H_7O_3N_2$. p. f. 135^0, di cui non stabilì la struttura. Più tardi Boeseken ([2]) considerò detta sostanza come benzoiltriazossolo (I), e finalmente Boeseken, Ross e Lennep ([3]) ritennero che essa fosse la 3-benzoil-5-aminoazossima (II) (3-benzoil-5-amino-furo-a b_1-diazolo) ([4]).

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5CO.C—O—NH & C_6H_5.CO.C——N & C_6H_5.CO.C——NH \\ \| \qquad\quad | & \| \qquad\quad \| \quad \leftrightarrows & \| \qquad\quad | \\ N—CH{=}N & N—O—C.NH_2 \qquad & N—O—C{=}NH \\ \text{I.} & \text{II.} & \end{array}$$

Quest'ultima opinione fondata sul fatto, confermato da Wieland e Gmelin ([5]), che trattando con anilina il perossido della dibenzoilgliossima risulta effettivamente la 3-benzoil-5-fenilamino-azossima

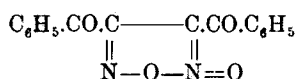
$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO.C——N \\ \| \qquad\quad \| \\ N—O—C.NH.C_6H_5 \end{array}$$

indusse Boeseken, Ross e Lennep (loc. cit.) ad ammettere che, per azione dell'etilato potassico, la supposta 3-benzoil-5-amino-azossima potesse fornire la 3-benzoil-5-idrossi-azossima

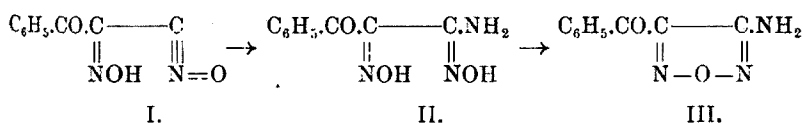
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.CO.C——N & & C_6H_5.CO.C——NH \\ \| \qquad\quad \| & \leftrightarrows & \| \qquad\quad | \\ N—O—C.OH & & N—O—CO \end{array} ;$$

([1]) Rec. trav. chim., **6**, 78 (1887) e **11**, 265 (1892). ([2]) Rec. trav. chim., **16**, 297 (1897). ([3]) Rec. trav. chim., **31**, 200 (1912). ([4]) Detti Autori usano il nome di benzoil-imino-α, β'-furazano, che noi, per evitare confusioni, sostituiamo con quello adottato dal *Jacobson* (Lehrbuch der org. chem II, 3, 643) per le azossime. ([5]) Ann., **375**, 297 (1910).

ma la sostanza in tal modo preparata dai suddetti chimici, differisce in tutte le sue proprietà dalla 3-benzoil-5-idrossiazossima $C_6H_5.CO(C_2N_2O)OH$ che noi abbiamo recentemento descritto nella Nota XXXI [6] e sulla cui costituzione non ci può essere dubbio alcuno.

Dopo circa quarant'anni la questione della formola di struttura dei composti ottenuti da Holleman per azione dell'ammoniaca sui perossidi delle diaeilgliossime era dunque ritornata al suo punto di partenza; e poichè essa ha, pei nostri stadi in corso sui *perossidi* delle gliossime, un interesse speciale, occorreva risolverla in modo definitivo; il che riteniamo di aver fatto colle esperienze riferite in questo lavoro, le quali confermano pienamente anche le nostre precedenti conclusioni sull'argomento.

Attribuendo, per le ragioni già esposte nelle Note XXXVIII e XLV [7], la formola furossanica al *perossido* della dibenzoilgliossima

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.CO.C & — & C.CO.C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N—O & — & N{=}O \end{array}$$

dimostreremo che per azione dell'ammoniaca su di esso si originano dapprima benzamide e l'ossido del nitrile dell'acido benzoilossiminoacetico (I), il quale addizionando una molecola di ammoniaca dà la forma α della benzoilaminogliossima (II) che a sua volta può anidrizzarsi in benzoilaminofurazano (III)

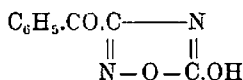
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.CO.C — C & & C_6H_5.CO.C — C.NH_2 & & C_6H_5.CO.C — C.NH_2 \\ \| \quad\quad\;\; \||| & \rightarrow & \| \quad\quad\quad \| & \rightarrow & \| \quad\quad \| \\ NOH \quad N{=}O & & NOH \quad NOH & & N—O—N \\ \text{I.} & & \text{II.} & & \text{III.} \end{array}$$

Il *composto* $C_9H_7O_2N_3$, p. f. 135°, *è dunque il benzoilaminofurazano* $C_6H_5.CO(C_2N_2O)NH_2$ e non la 3-benzoil-5-aminoazossima; inoltre esso non costituisce il prodotto della reazione fra l'ammoniaca ed il perossido della dibenzoilgliossima, il quale invece è la α-benzoilaminogliossima.

Infatti: 1°) trattando il perossido della dibenzoilgliossima $C_6H_5.CO(C_2N_2O_2)CO.C_6H_5$ con una soluzione acquosa diluita e fredda di ammoniaca risultano esclusivamente benzamide (che per la maggior parte

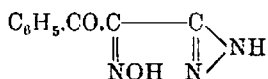
(6) Questa gazzetta, 56, 499 (1926). (7) Questa gazzetta, 56, 133 (1926) e 57, 656, (1927).

si separa cristallizzata) ed α-benzoilaminogliossima $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ la quale rimane disciolta; 2°) scaldando la soluzione della α-benzoilaminogliossima nell'idrossido di ammonio, ovvero trattando a freddo la gliossima con anidride acetica, si ottiene con rendimento teorico, il benzoilaminofurazano $C_6H_5.CO(C_2N_2O)NH_2$; 3°) deidrogenando con acqua di bromo la α-benzoilaminogliossima sciolta in acido solforico diluito risulta il corrispondente *perossido* $C_6H_5.CO(C_2N_2O_2)NH_2$ il quale è riducibile in benzoilaminofurazano dal cloruro stannoso.

Che per azione dell'etilato potassico sul benzoilaminofurazano possa originarsi la 3-benzoil 5-idrossiazossima

```
C6H5.CO.C———N
        ||   ||
        N—O—C.OH
```

è poco probabile; ma che quest'ultima sia stata ottenuta da Boeseken, Ross e Lennep (loc. cit.) è da escludersi, poichè la sostanza da essi considerata come 3-benzoil-5-idrossiazossima, (e che non isolarono allo stato di purezza e della quale fornirono soltanto dati analitici approssimati ([8])) non ha affatto le proprietà del composto che abbiamo descritto nella Nota XXXI (loc. cit.).

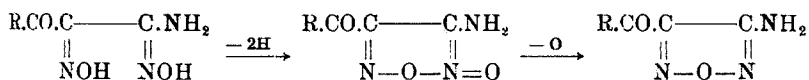
Secondo nostre esperienze preliminari il benzoilaminofurazano è invece trasformato dall'etilato potassico in un isomero al quale si potrebbe attribuire la struttura

```
C6H5.CO.C———C
        ||   || \
                 NH
       NOH   N /
```

simile a quella che, per altre ragioni, abbiamo dato all'acido β-fulminurico ([9]); però su questo argomento ci riserviamo di tornare più tardi.

Poichè anche i *perossidi* di altre diacilgliossime $R.CO(C_2N_2O_2)CO.R$ si comportano verso l'ammoniaca come il *perossido* della dibenzoilgliossima, possiamo dire che i risultati del presente lavoro ci hanno portati alla conoscenza delle acilaminogliossime $R.CO.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ cioè di una nuova serie di diossime; le quali: *a)* esistono in due forme, di cui quella fusibile più alto risulta per riscaldamento con acido acetico diluito della forma a punto di fusione più basso; *b)* sono

([8]) Ci sembra strano che le conclusioni dei suddetti Autori, fondate su ricerche le quali alla semplice lettura si dimostrano mal eseguite, abbiano potuto essere accolte dal *Jacobson* (Lehrbuch 2. III 644). ([9]) Nota XXIX. Questa gazzetta, **56**, 247, (1926).

anidrizzabili per leggero riscaldamento con idrossido di ammonio diluito nei corrispondenti furazani $R.CO(C_2N_2O)NH_2$ [10]; *c)* sono deidrogenabili in soluzione acida nei corrispondenti *perossidi,* i quali, per la facilità con cui possono perdere un atomo di ossigeno per azione del cloruro stannoso, devono considerarsi come *furossani* (ossidi di furazani) [11]

$$\begin{array}{ccc} R.CO.C\text{———}C.NH_2 & & R.CO.C\text{———}C.NH_2 & & R.CO.C\text{———}C.NH_2 \\ \| \quad\quad\quad \| & \xrightarrow{-2H} & \| \quad\quad\quad \| & \xrightarrow{-O} & \| \quad\quad\quad \| \\ NOH \quad NOH & & N-O-N=O & & N-O-N \end{array}$$

Soggiungeremo infine che la deidrogenazione delle aminogliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$, la quale non si può effettuare coi reattivi ordinariamente usati per le diossime non contenenti l'aminogruppo (tetrossido di azoto, ipoclorito di sodio, acido nitrico, ecc.) ha luogo molto facilmente trattando con acqua di bromo la loro soluzione in acido solforico diluito, e rappresenta un metodo nuovo di preparazione dei corrispondenti *perossidi,* sulla cui applicazione intendiamo tornare in altra occasione.

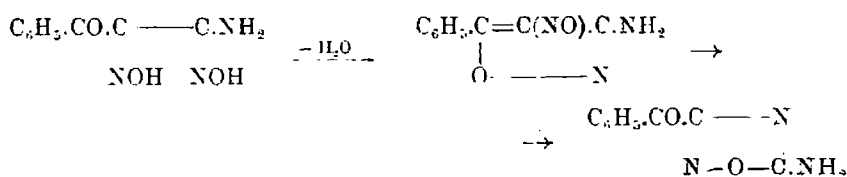
LXXII. **Benzoilaminogliossime** $C_6H_5.CO.C(:NOH)C(:NOH).NH_2$. — In 35 cc. di idrossido di ammonio 6N si introducono poco a poco e raffreddando con acqua, gr. 10 di perossido della dibenzoilgliossima $C_6H_5.CO.(C_2N_2O_2).CO.C_6H_5$ (dibenzoilfurossano) ben polverizzato, per il che questo si scioglie completamente dando un liquido giallo bruno dal quale col tempo si separano cristalli costituiti da benzamide. Dopo 24 ore si filtra, si acidifica il filtrato con acido solforico diluito, si rifiltra per eliminare un po' di resina e si addiziona soluzione satura di acetato sodico il quale provoca la separazione della α-benzoilaminogliossima $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ che raccolta e lavata con acqua pesa gr. 7. Il filtrato, diventato acido per acido acetico, si tratta con acetato ramico: precipitano in tal modo, in piccola quantità, i sali di rame della 3-benzoil-5-idrossiazossima $C_6H_5.CO.(C_2N_2O).OH$ e dell'acido benzoilmetazonico $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOOH).H$ coi quali si procede come è stato detto nella Nota XXXI [12].

La α benzoilaminogliossima non era stata riscontrata nè da Holleman nè da Boeseken, perchè operavano ad una temperatura alla quale essa è trasformata in furazano dall'idrossido di ammonio. Boeseken aveva bensì ammesso che la benzoilaminogliossima potesse risultare come

(10) Anche le diossime $R.C(:NOH).C(:NOH).R$ possono secondo Wolff (*Ber.*, 28, 69 (1895), anidrizzarsi nei furazani $R.(C_2N_2O).R$ per azione dell'ammoniaca acquosa, ma soltanto se riscaldate a 160°-180° in tubo chiuso. (11) La posizione dell'ossigeno extranucleare è, per ora, arbitraria. (12) Questa gazzetta, 57, 490 (1926).

prodotto intermedio della reazione fra il perossido della dibenzoilgliossima e l'ammoniaca; però, ritenendo che l'ammoniaca si comportasse verso detto perossido come l'anilina, e scambiando il benzoilaminofurazano colla 3 benzoil-5 aminoazossima, concluse che la benzoilaminogliossima doveva anidrizzarsi in γ-amino-β nitroso-α-fenilisossazolo

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.C\text{——}C.NH_2 \\ \quad NOH \quad NOH \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} C_6H_5.C{=}C(NO).C.NH_2 \\ \quad | \\ \quad O\text{———}N \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.CO.C\text{——}N \\ \qquad N{-}O{-}C.NH_2 \end{array}$$

malgrado l'osservazione fatta precedentemente da Holleman [13] secondo il quale nell'azione dell'ammoniaca sul perossido della dibenzoilgliossima non risulta il composto colorato (nitrosoisossazolo) che si forma impiegando l'anilina.

α-benzoilaminogliossima $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$. — Purificata per riprecipitazione dalla sua soluzione in acido solforico diluito mediante acetato sodico, o dalla sua soluzione in idrossido di ammonio diluito mediante acido acetico, si separa come monoidrato in laminette paglierine fusibili a 127° con inverdimento e decomposizione

trov. %: C 47,88; H 5,33; N 18,78 18,86

per $C_9H_9O_3N_3.H_2O$ calc. : 48,00; 4,89; 18,66.

È solubile a freddo in alcool ed in acetone; insolubile in etere, cloroformio, benzene e ligroina; riscaldata con detti solventi si altera colorandosi in verde. È pochissimo solubile in acqua; la soluzione ha reazione leggermente acida e dà con cloruro ferrico una intensa colorazione rosso-vinosa.

Si scioglie senza colorazione negli acidi cloridrico e solforico diluiti e riprecipita inalterata per trattamento con acetato sodico; si scioglie negli idrossidi di ammonio e dei metalli alcalini con colorazione gialla e riprecipita inalterata per aggiunta di acido acetico diluito, nel quale è insolubile.

Sciolta in idrossido di ammonio molto diluito e trattata con nitrato d'argento dà un *sale di argento* $C_9H_8O_3N_3Ag$ che si separa in aghetti gialli i quali esplodono se riscaldati verso 130°

trov. %; Ag 34,27 34,26; N 13,25

per $C_9H_8O_3N_3Ag$ calc. : 34,36 ; 13,38.

[13] Rec. trav. chim., 11, 265 (1892).

Sciolta in alcool acquoso e trattata con acetato di nichel dà un precipitato giallastro che è decomposto dall'acido acetico diluito; e con acetato ramico un precipitato verde scuro, stabile verso detto acido.

Sciolta in idrossido di sodio al 10 %, e trattata con cloruro di benzoile dà un *dibenzoilderivato* $C_6H_5.CO.C(:NO.CO.C_6H_5).C(:NO.CO.C_6H_5).NH_2$ che cristallizzato dall'alcool si presenta in aghetti splendenti fusibili a 158°-59° senza decomposizione, ed è solubile a freddo in acetone e cloroformio; discretamente a caldo e poco a freddo in alcool e benzene, quasi insolubile anche a caldo in etere e ligroina.

trov. %: N 9,82
per $C_{22}H_{17}O_5N_3$ calc. : 10,12.

L'α-benzoilaminogliossima riscaldata con acido acetico al 15 % si isomerizza in β-benzoilaminogliossima; trattata, in soluzione nell'acido solforico diluito, con acqua di bromo o anidride cromica o permanganato potassico, viene deidrogenata in benzoilaminoperossido $C_6H_5.CO.(C_2N_2O_2).NH_2$; trattata con anidride acetica a freddo si anidrizza in benzoilaminofurazano $C_6H_5.CO(C_2N_2O).NH_2$ il quale risulta pure per riscaldamento della soluzione acquosa della gliossima in idrossido di ammonio diluito.

β-benzoilaminogliossima $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$. — Si prepara riscaldando per alcune ore su bagno di acqua bollente, una sospensione di α-benzoilaminogliossima in acido acetico al 15 %. Contemporaneamente si origina anche un po' di benzoilaminofurazano che si elimina facilmente trattando il prodotto della reazione con idrossido di sodio diluito nel quale è insolubile. Dal filtrato basico, per aggiunta di acido acetico diluito, precipita la β-benzoilaminogliossima che purificata per cristallizzazione dall'acqua bollente si presenta in prismetti bianchi fusibili a 187° con leggera decomposizione

trov. %: N 20,28 20,03
per $C_9H_9O_3N_3$ calc. : 20,28.

È solubile a freddo in acetone ed in alcool; poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in acqua, etere. benzene, cloroformio; insolubile in ligroina.

Si scioglie negli idrossidi di ammonio e dei metalli alcalini con colorazione gialla e riprecipita inalterata per trattamento con acido acetico diluito, nel quale è insolubile; si scioglie negli acidi cloridrico e solforico diluiti e riprecipita inalterata per aggiunta di acetato sodico.

La sua soluzione acquosa ha reazione neutra e dà con cloruro ferrico una colorazione rosso-bruna; con acetato di nichel un precipitato giallastro difficilmente solubile in acido acetico al 50 %; con acetato ramico un precipitato verde-scuro insolubile in detto acido.

Sciolta in idrossido d'ammonio 2N e scaldata su bagno di acqua bollente si trasforma poco a poco in benzoilaminofurazano.

Sciolta in idrossido di sodio al 20 % e trattata con cloruro di benzoile dà un *dibenzoilderivato* $C_6H_5.CO.C(:NO.CO.C_6H_5).C(:NO.CO.C_6H_5)NH_2$ che cristallizza dall'alcool in aghetti bianchi fusibili a 198° senza decomposizione ed è solubile a freddo in acetone, benzene, cloroformio; poco a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool; quasi insolubile in etere e ligroina

trov. %: N 9,90

per $C_{23}H_{17}O_5N_3$ calc. : 10,12.

Perossido della benzoilaminogliossima (benzoilaminofurossano) $C_6H_5.CO(C_2N_2O_2)NH_2$. Si forma deidrogenando la α-benzoilaminogliossima con cloro, bromo, anidride cromica o permanganato potassico; si prepara nel miglior modo trattando la soluzione della gliossima in acido solfoforico al 10 % con la quantità teorica di acqua di bromo, per il che si separa subito in fiocchi gialli i quali cristallizzati dall'alcool forniscono fini aghi setacei giallo-oro fusibili a 145° con decomposizione

trov. %: N 20,57

per $C_9H_7O_3N_3$ calc. : 20,49.

È solubile a freddo in etere, cloroformio, acetone; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in acqua, alcool e benzene; insolubile in ligroina.

Sciogliendo gr. 1,5 di perossido in 20 cc. di acido acetico glaciale ed aggiungendo una soluzione di gr. 5 di cloruro stannoso in gr. 40 di acido acetico glaciale addizionata di gr. 4 di acido cloridrico d=1.19 e scaldando leggermente, il liquido si decolora, dopo di che, diluendo con acqua, si separa in aghi bianchi il benzoilaminofurazano

Benzoilaminofurazano $C_6H_5.CO(C_2N_2O)NH_2$. Si forma nel modo ora indicato; si prepara trattando la α-benzoilaminogliossima con anidride acetica a freddo; ovvero riscaldando per alcune ore su bagno d'acqua bollente la soluzione sia della α- che della β-benzoilaminogliossima in idrossido d'ammonio 2N.

trov. %: N 22,42

per $C_9H_7O_2N_3$ calc. : 22,22.

Cristallizzato dall'alcool si presenta in aghi bianchi fusibili a 135° senza decomposizione, conforme ai dati di Holleman e di Boeseken (loc. cit.) il quale ultimo l'aveva ritenuto dapprima benzoiltriazossolo e poi 3-benzoil-5-aminoazossima.

È pochississimo solubile a caldo e quasi insolubile a freddo nell'acqua; molto solubile a caldo e poco a freddo in alcool, benzene e ligroina; solubile a freddo in acetone e cloroformio; lentamente volatile col vapor d'acqua.

Malgrado l'asserzione di Boeseken, esso è facilmente benzoilabile; il suo *benzoilderivato* $C_6H_5.CO.(C_2N_2O)NH.CO.C_6H_5$ si ottiene scaldando per qualche tempo su bagno d'acqua bollente il benzoilaminofurazano con cloruro di benzoile; e cristallizzato dall'alcool si presenta in aghi bianchi setacei fusibili a 139°-40° senza decomposizione

trov. %: N 14,35

per $C_{16}H_{11}O_3N_3$ calc. : 14,33.

È molto solubile a caldo e poco a freddo in alcool e ligroina; solubile a freddo negli altri comuni solventi organici.

Riscaldato con acido cloridrico diluito si idrolizza ridando il benzoilaminofurazano da cui deriva.

LXXIII. **p-toluilaminogliossime** $CH_3.C_6H_4CO.C(:NOH)C(:NOH).NH_2$. — Introducendo poco a poco gr. 10 di perossido della di-p-toluilgliossima $CH_3.C_6H_4.CO.(C_2N_2O_2)CO.C_6H_4.CH_3$ finemente polverizzato, in 35 cc. di idrossido d'ammonio 6N, e raffreddando con acqua, la sostanza dapprima si scioglie completamente in un liquido giallo bruno, e dopo qualche tempo comincia a separarsi p-toluilamide. Trascorse 24 ore si filtra, si acidifica il filtrato con acido solforico diluito, si filtra nuovamente per eliminare un po' di resina e si aggiunge una soluzione satura di acetato sodico. In tal modo la *α-p-toluilaminogliossima* $CH_3.C_6H_4.CO.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ si separa come monoidrato in laminette paglierine fusibili a 114° con inverdimento e decomposizione

trov. %: C 50,23 : H 5,71 ; N 17,10

per $C_{10}H_{11}O_3N_3.H_2O$ calc. : 50,20; 5,43, 17,57.

A freddo è solubile in alcool ed in acetone; insolubile in etere, cloroformio, benzene e ligroina; riscaldata con detti solventi li colora in verde. È pochissimo solubile in acqua; la soluzione ha reazione leggermente acida e dà con cloruro ferrico una colorazione rosso-vinosa.

Si scioglie senza colorazione negli acidi cloridrico e solforico diluiti e riprecipita inalterata per trattamento con acetato sodico; si scioglie negli idrossidi di ammonio e dei metalli alcalini con colorazione gialla e riprecipita inalterata per aggiunta di acido acetico diluito nel quale è insolubile.

Sciolta nell'alcool acquoso e trattata con acetato di nichel dà un precipitato giallastro che è decomposto dall'acido acetico diluito; e con acetato ramico un precipitato verde-scuro stabile verso detto acido.

Riscaldata con acido acetico al 15 % si isomerizza nella forma β. Può essere deidrogenata in p-toluil-aminoperossido $CH_3.C_6H_4.CO(C_2N_2O_2)NH_2$; ed anidrizzata in p-toluilaminofurazano $CH_3.C_6H_4.CO.(C_2N_2O)NH_2$.

β-p-toluilaminogliossima $CH_3.C_6H_4.CO.C(:NOH).C(:NOH)NH_2$. — Si ottiene dalla forma α per lungo riscaldamento su bagno d'acqua bol-

lente con acido acetico al 15 %; contemporaneamente risulta anche un po' di furazano che si elimina per trattamento del prodotto della reazione con idrossido di sodio diluito ove soltanto la gliossima si scioglie. Precipitata con acido acetico diluito e cristallizzata dall'alcool si presenta in prismetti bianchi fusibili a 188° con decomposizione

trov. %: N 18,71
per $C_{10}H_{11}O_3N_3$ calc. : 19,00.

È poco solubile a caldo e quasi insolubile a freddo in acqua, etere, benzene e cloroformio; solubile a freddo in acetone ed alcool; insolu- in ligroina.

Si scioglie negli idrossidi di ammonio e dei metalli alcalini con colorazione gialla; e senza colorazione negli acidi cloridrico e solforico diluiti; è insolubile nell'acido acetico diluito.

Perossido della p-toluilaminogliossima (p-toluilaminofurossano) $CH_3.C_6H_4.CO(C_2N_2O_2).NH_2$. — Conviene prepararlo trattando la soluzione della α-p-toluilaminogliossima $CH_3.C_6H_4.CO.C(:NOH)C(:NOH).NH_2$ in acido solforico al 10 % colla quantità teorica di acqua di bromo, per il che precipita in fiocchi gialli i quali cristallizzati dall'alcool si presentano in fini aghi gialli fusibili a 145° con decomposizione

trov. %: N 19,09
per $C_{10}H_9O_3N_3$ calc. : 19,18.

È solubile a freddo in etere, acetone e cloroformio; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in acqua, alcool e benzene; insolubile in ligroina.

Ridotto con cloruro stannoso in soluzione nell'acido acetico glaciale ed acido cloridrico concentrato, si trasforma in p-toluilaminofurazano.

p-toluilaminofurazano $CH_3.C_6H_4.CO(C_2N_2O).NH_2$. — Questo composto fu già ottenuto da Holleman [14] e da Boeseken [15] riscaldando il perossido della di-p-toluilgliossima con ammoniaca alcoolica e ritenuto da Boeseken prima come p-toluiltriazossolo e poi come 3-p-toluil-5-aminoazossima.

Conviene prepararlo riscaldando per qualche ora su bagno d'acqua bollente la soluzione della α-p-toluilaminogliossima $CH_3.C_6H_4.CO.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ in idrossido di ammonio 2N per il che si separa dal liquido con rendimento teorico, e cristallizzato dal benzene fornisce aghi bianchi fusibili a 165° senza decomposizione conforme ai dati di Boeseken (ioc. cit.).

(14) Rec. trav. chim., 6, 80 (1887). (15) Rec trav. chim., 16, 341 (1897).

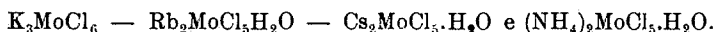
È poco solubile nell'acqua bollente e quasi insolubile a freddo; poco solubile a caldo e meno a freddo in alcool, benzene e ligroina; solubile a freddo in acetone e cloroformio.

p-anisoilaminofurazano $CH_3O.C_6H_4.CO.(C_2N_2O)NH_2$. p. f. 144°. — Fu ottenuto da Boeseken ([16]) per riscaldamento del perossido della di-p-anisoilgliossima $CH_3O.C_6H_4.CO.(C_2N_2O_2)CO.C_6H_4.OCH_3$ con ammoniaca alcoolica e ritenuto dapprima p-anisoiltriazossolo e poi 3-p-anisoil-5-aminoazossima.

Torino. — **Istituto Chimico della R. Università. Luglio 1927.**

CAROBBI G. — **L'isomorfismo del molibdeno e del ferro trivalenti.**

Grazie alle ricerche accurate di A. Chilesotti ([1]), ci sono noti da vari anni diversi composti alogenati del molibdeno trivalente. Egli, riducendo con catodo di mercurio una soluzione fortemente cloridrica di triossido di molibdeno ottenne il cloruro del molibdeno trivalente, che caratterizzò con la formazione dei seguenti cloruri complessi:

K_3MoCl_6 — $Rb_2MoCl_5H_2O$ — $Cs_2MoCl_5.H_2O$ e $(NH_4)_2MoCl_5.H_2O$.

L'autore sopra citato ha studiato particolarmente le proprietà di questi sali ponendo in evidenza le analogie di comportamento coi rispettivi composti del cromo trivalente ed il loro carattere complesso. Le sue ricerche hanno richiamato l'attenzione dei chimici e vari altri studiosi si sono successivamente occupati dell'argomento.

A. Rosenheim ([2]) e J. Braum, riprendendo le ricerche sul molibdeno trivalente hanno ottenuto il composto $(NH_4)_2MoBr_5.H_2O$ e dei fluoruri doppi col potassio e con l'ammonio.

F. Forster e E. Fricke ([3]), hanno preparato in modo completo le due serie di sali R_3MoCl_6 e $R_2MoCl_5.H_2O$ (dove R = NH_4, K, Rb, Cs),

([16]) Rec. trav. chim., 16, 341 (1897).

([1]) Questa Gazzetta, 33, 349 (1903). Vedasi anche Z. El. Ch., 12, 146 (1906). ([2]) Z. anorg. Chem., 46, 311 (1905). Ber., 48, 1167 (1915). ([3]) Z. angew. Ch., 36, 458 (1923).

ponendo in evidenza che la formazione dell'una o dell'altra serie di complessi dipende dal grado di acidità della soluzione. Più di recente A. Rosenheim, con Tsun Hsün Li (4), si è nuovamente occupato degli alogenuri del molibdeno ed anche del wolframio trivalenti; nel lavoro in questione sono descritti varii fluoruri. cloruri e bromuri complessi del molibdeno trivalente, contenenti anche basi organiche.

Assai interessanti sono anche una serie di note sull'argomento di William Wardlaw (5) con vari collaboratori. Lo studioso inglese ha studiato un ossisolfato $Mo_2O(SO_4)_2.xH_2O$ ($x = 5$ o 6) caratterizzato da un forte potere riducente, un cloruro di molibdenile $MoOCl.4H_2O$ ed un bromuro $MoOBr.4H_2O$ nonchè i sali di potassio corrispondenti ai due tipi di composti sopra ricordati, ma contenenti il bromo: K_3MoBr_6 e $K_2MoBr_5.H_2O$, e alcuni ossalati.

Infine, in un lavoro uscito molto recentemente, W. R. Bucknall, S. R. Carter e W. Wardlaw (6), ci hanno dato notizia dei risultati di alcune misure chimico fisiche istituite sui cloruri del molibdeno trivalente con i metalli alcalini. Da essi si deduce la complessità dei sali in questione.

Alcuni degli Autori sopra citati e per primo Chilesotti, hanno accennato alle analogie di comportamento del molibdeno trivalente col cromo trivalente ed anche col vanadio, ma nessuno ha finora cercato di indagare quali siano eventualmente le relazioni esistenti dal punto di vista dell'isomorfismo fra il molibdeno trivalente ed i metalli del gruppo degli allumogeni in genere.

Eppure, se si pensa che fra i composti noti del molibdeno trivalente ve ne sono alcuni che hanno la stessa formula dei composti corrispondenti di alcuni metalli allumogeni, come il ferro ferrico, il cromo trivalente, il tallio tallico ed anche il rodio, appare subito la necessità di cercare se fra i sali in questione vi sono delle relazioni formali o addirittura delle relazioni di isomorfismo o almeno di isopolimorfismo.

E, com'è noto, per poter parlare di isomorfismo fra due composti non basta la somiglianza della formula o anche della forma cristallina, ma occorre che essi siano capaci di formare cristalli misti. Tale criterio è considerato fondamentale dallo stesso scopritore dell'isomorfismo, E. Mitscherlich.

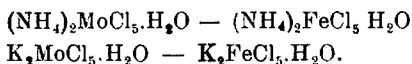
La possibilità di esistenza di relazioni di isomorfismo fra il molibdeno trivalente ed alcuni metalli tipicamente trivalenti, come il ferro ferrico, il cromo ecc., è poi convalidata dal fatto che, quasi sempre, i

(4) Ber., 56, 2228 (1923). (5) J. Chem. Soc, 125, 1910, 2370 (1924); 127, 1311 (1925); 129, 1592 (1926). (6) J. Chem. Soc., p. 512, febbraio 1927.

composti di molibdeno, sono in relazione di isomorfismo e di isopolimorfismo con i corrispondenti composti di elementi aventi eguale valenza.

Basterà ricordare che i molibdati sono in genere isomorfi con i tungstati ed isopolimorfi con i cromati e solfati. Grazie alle ricerche di Mauro, sussidiate dalle indagini cristallografiche di E. Scacchi ([7]), conosciamo poi le relazioni cristallografiche che legano i fluossisali del molibdeno pentavalente con i corrispondenti composti del W, del Nb e del Ti.

Nella presente nota, tratto dell'isomorfismo fra il molibdeno ed il ferro trivalenti. Le ricerche eseguite dimostrano l'esistenza di vere e proprie relazioni di isomorfismo, fra le due coppie di sali:

$$(NH_4)_2MoCl_5.H_2O — (NH_4)_2FeCl_5 \, H_2O$$
$$K_2MoCl_5.H_2O — K_2FeCl_5.H_2O.$$

Ho avuto anche occasione di preparare il composto $(NH_4)_4MoCl_7.H_2O$ finora, per quanto io sappia, non studiato e di ripreparare il sale $(NH_4)_3MoCl_6$ anidro.

Al microscopio i cristallini di quest'ultimo sale si comportano come monorifrangenti, ciò che potrebbe porsi in relazione col fatto che i fluoruri doppi del tipo $(NH_4)_3RF_6$ (dove R = Al, Fe, Ti, V, Cr) cristallizzano in ottaedri.

Composto $(NH_4)_2MoCl_5.H_2O$.

Per la preparazione di questo sale e di quelli che descriverò in seguito, gr. 40 di MoO_3 furono disciolti in 150 cc. di HCl conc. La soluzione venne quindi ridotta elettroliticamente usando un catodo di mercurio e seguendo le indicazioni di Chilesotti.

Dopo alcuni giorni il liquido era intensamente colorato in rosso; titolando con $KMnO_4$ $^N/_{10}$, verificammo che il molibdeno vi era contenuto allo stato di $MoCl_3$. Quaranta cc. di questa soluzione furono allora saturati con HCl gassoso e quindi concentrati a b. m. fino a metà volume. Concentrando ancora il liquido dopo avere aggiunto 4 gr. di cloruro ammonico, si separarono dei bellissimi cristallini rossi.

L'analisi del prodotto, accuratamente asciugato fra carta bibula, fu eseguita precipitando il molibdeno come solfuro e pesandolo come MoO_3;

([7]) Memorie della R. Accad. Naz. dei Lincei. Serie IV, 4, pp. 473-489, seduta del 13 nov. 1887. Vedasi anche: Atti della R. Accad. delle Scienze di Napoli. Serie II, 4, n. 4 (1890).

dal filtrato, liberato dall' H_2S a freddo, con una corrente di CO_2, si precipitò poi il cloro, con nitrato d'argento. L'ammonio venne dosato in un campione a parte, distillando in presenza di soda caustica e raccogliendo il distillato in una bevuta, munita di due bolle, di un tubo di Peligot e contenente una quantità nota di acido cloridrico mezzo normale; si titolò l'eccesso di acido con soda mezzo normale.

I risultati analitici seguenti sono la media di due determinazioni concordanti :

trov. %: NH_4 10.96; Mo 29,36; Cl 53,97.

per $(NH_4)_2MoCl_5.H_2O$ calc. : 11,04; 29,33; 54,14.

Il peso specifico determinato col metodo della sospensione, usando tetrabromuro d'acetilene successivamente diluito con toluene e la bilancia di Westphal, è risultato uguale a 2,175 a 18°. Si ha quindi un volume molecolare di 155,29.

I cristalli sono intensamente colorati in rosso, con netto pleocroismo, rosso-bruno nella direzione di allungamento, rosso vinato normalmente. Appartengono al sistema rombico. La direzione di allungamento è costantemente l'asse x. Si sono osservati però dei cristalli i quali, per il forte sviluppo delle facce del prisma {110} apparivano egualmente allungati nelle direzioni degli assi x e z.

Le forme semplici osservate sono le seguenti:

m {110}, *q* {011}, *s* {102} e *c* {101} molto piccolo e raro. I cristalli presentano generalmente la combinazione *m*, *q*, con piccole faccette di *s*. Il piano degli assi ottici è parallelo a (110). Da (011) emerge un asse ottico all'orlo del campo.

In base agli angoli riportati nella tabella che segue si calcolano le costanti:

$$a : b : c = 0{,}6862 : 1 : 0{,}7166$$

TABELLA 1.

	Limite delle misure	N	Media	Calcolato
m : m=(1$\bar{1}$0):(110)	68°26'—69°14'	8	68°55' *	—
q : q=(0$\bar{1}$1):(011)	70°57' - 71°37'	14	71°15' *	—
q : s=(011):(102)	44°18'—44°7'	—	44°12'	43°54' (8)
q : m=(011):(110)	70°16'—70°50'	6	70°35'	70°45'
m : s=(110):(102)	67°16'—67°43'	3	67°26'	67°37'

(8) La superficie di (102) è molto piccola, si comprendono quindi le differenze di circa 1/3 di grado fra i valori trovati e quelli calcolati.

La lunghezza massima dei cristalli misurati oscillava fra 0,1 e 0,3 millimetri. Le faccette di {102} avevano una superficie di appena qualche centesimo di millimetro quadrato. Il disegno della figura 1 dà una idea dell'habitus di questi cristalli.

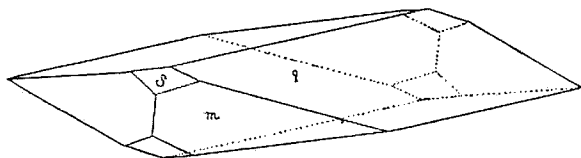



Fig. 1.

Soluzioni solide fra i composti $(NN_4)_2MoCl_5.H_2O$ e $(NH_4)_2FeCl_5.H_2O$.

Preparato e studiato il composto di Mo possiamo procedere ad un utile confronto delle costanti e del volume molecolare con quelli del composto corrispondente di Fe:

	a : b : c	P. s.	V M.	$100 \frac{v-v_1}{v_1}$
$(NH_4)_2MoCl_5.H_2O$	0,6862 : 1 : 0,7166	2,175	150,53	4,28
$(NH_4)_2FeCl_5.H_2O$	0,6847 :1 : 0,7023 (9)	1,99 (9)	144,34	

Come si vede, le costanti sono molto vicine, anzi *a* è quasi eguale nei due composti. Per i volumi molecolari se si calcola, come ha mostrato il prof. Zambonini (10), la differenza in per cento del volume più basso, si ha appena 4,28 %, come si verifica per le sostanze isomorfe le più tipiche.

Sono stati ottenuti dei cristalli misti dei due composti sopra citati evaporando a lieve calore 40 cc. della soluzione di $MoCl_3$, prima citata, a cui erano stati aggiunti 5 gr. di NH_4Cl e 30 gr. di cloruro ferrico sciolti in 20 cc. di acido cloridrico.

I cristalli del primo deposito, assolutamente omogeneo, contenevano il 10,27 % di $(NH_4)_2MoCl_5H_2O$ (gr. 0,0664 di cristalli dettero gr. 0,0030 di MoO_3 e gr. 0,0168 di Fe_2O_3); essi avevano l'*habitus* pseudoottaedrico ed erano assai più grossi di quelli ottenuti nel caso del composto di

(9) **Abbiamo riportato i valori dati da Johnsen: Z. für Krystall, 41, 525.** (10) **Rivista di Mineralogia e cristallografia italiana, 40,** 126 (1915).

Mo puro. I successivi depositi contenevano rispettivamente l'8,79 % del composto di Mo ed infine il 5,63 %.

Non è stato possibile ottenere cristalli misti contenenti una maggiore quantità del composto di Mo.

Soluzioni solide fra i composti: $K_2MoCl_5.H_2O$ e $K_2FeCl_5.H_2O$.

Non ho potuto ottenere il sale $K_2MoCl_5.H_2O$ in cristalli misurabili, ho però constatato al microscopio che è rombico e con lo stesso *habitus* del sale di NH_4. Il peso specifico determinato nel solito modo è risultato eguale a 2,39. Si calcola quindi un volume molecolare di 154,6. Ho ripreparato il composto di ferro, l'eritrosiderite di A. Scacchi ([11]), tanto nota fra i prodotti delle fumarole vesuviane. La preparazione è facilissima se si tiene conto degli studi di F. Willy Hinsichsen ([12]) e E. Sachsel.

Il peso specifico dei cristallini ottenuti è risultato eguale a 2.184. Si ha quindi un volume molecolare di 151,1. Confrontando i volumi molecolari dei due composti si vede che sono quasi coincidenti appunto come deve verificarsi per sostanze tipicamente isomorfe:

	P. spec.	V. spec.	V. M.	$100 \frac{v-v_1}{v_1}$
$K_2MoCl_5.H_2O$	2,39	0,418	154,6	2,32
$K_2FeCl_5.H_2O$	2,184	0,458	151,1	

I cristalli misti fra i due composti furono ottenuti concentrando sul b. m. 80 cc. della soluzione citata di cloruro di molibdeno addizionati di gr. 40 di cloruro ferrico sciolto in 15 cc. di HCl e gr. 8 di KCl. I cristalli del primo deposito, assolutamente omogeneo, contenevano il 16,85 % del sale di Mo.

Gr. 1,5474 di cristalli dettero:

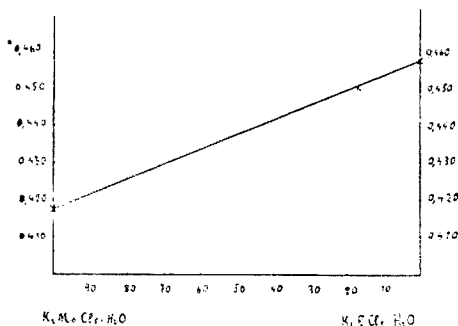
gr. 0,3088	Fe_2O_3	cioè $K_2FeCl_5H_2O$	%	82,34
gr. 0,1016	MoO_3	cioè $K_2MoCl_5H_2O$	»	16,85
			Tot.	99,19

([11]) *Contribuzioni mineralogiche per servire alla descrizione dell'incendio Vesuviano del mese di aprile 1872.* **Atti della R. Accad. delle Scienze di Napoli, 6 (Adunanza del 13 dicembre 1873).** ([12]) **Z. phys. Chem., 50, 81 (1905).**

I cristalli dei successivi depositi contenevano ancora Mo, ma in minore quantità.

I cristalli misti contenenti il 17 % del sale di Mo avevano un peso specifico di 2,22 e quindi un volume specifico di 0,4504; cioè che sta pienamente d'accordo con la regola di Retgers, come appare dal seguente grafico: fig. 2.

Fig. 2.

Nel corso di queste preparazioni, ho ancora una volta potuto constatare il forte potere riducente di $MoCl_3$. Avendo lasciato una soluzione contenente i due sali di Mo e di Fe per alcuni giorni a sè, si separarono per concentrazione dei cristallini bellissimi, verdi, del sale $K_2FeCl_4.2H_2O$ facilmente riconoscibili per le loro proprietà ottiche ([13]). Quest'azione ossidante del ferro ferrico sul molibdeno può spiegare perchè questo elemento non si rinviene mai in natura allo stato trivalente, specialmente nei minerali di ferro.

Cristalli misti anomali di NH_4Cl e $MoCl_3$.

Già Roozeboom ([14]) nello studio del sistema $FeCl_3$—NH_4Cl—H_2O trovò che era possibile la formazione di cristalli misti fra NH_4Cl ed il cloruro ferrico contenenti a 25° fino al 7 % di quest'ultimo. Anche fra il cloruro ferrico ed i cloruri di potassio e di sodio si ha formazione di cristalli misti come hanno accertato F. Willy Hinrichsen ed E. Sachsel (l. c.), anzi con quest'ultimo, almeno a 21°, si formano solo soluzioni solide e nessuno composto.

Nel corso delle preparazioni oggetto del presente lavoro si sono anche ottenuti dei cristalli di NH_4Cl contenenti Mo e ciò, a mio avviso, aumenta le analogie fra $FeCl_3$ e $MoCl_3$. I cristalli in questione si separarono concentrando il liquido contenente 40 cc. della citata soluzione di $MoCl_3$ alla quale, dopo essere stata ridotta per evaporazione a metà volume, circa, erano stati aggiunti 6 gr. di NH_4Cl disciolti in 10 cc.

([13]) Vedasi *P. Groth*, *ChemischeKrystallographie*, I, 354. Leipzig 1906. ([14]) Z. fur. physik. Chem., 10, 145 (1892).

di H_2O. Essi erano assolutamente monorifrangenti, senza traccia di anomalie ottiche. Il peso specifico determinato coi liquidi pesanti e la bilancia di Westphal, è risultato eguale a 1,551, quello del cloruro ammonico è 1,532.

All'analisi, gr. 0,6770 di cristalli dettero:

Gr. 0,0136 MoO_3	cioè	$MoCl_3 4H_2O$	%	2,59
Gr. 0,3084 di NH_4	cioè	NH_4Cl	»	97,31
			Tot.	99,90

oppure $MoCl_3 6H_2O$	%	2,93
NH_4Cl	»	97,31
	Tot.	100,24

In base ai risultati dell'analisi, che è stata eseguita con gran cura, sembra certo che il cloruro di molibdeno non si trovi allo stato anidro nei cristalli misti (per $MoCl_3$ anidro si calcola 1,91 % e quindi la somma verrebbe 99,22); ma non possiamo stabilire se uno dei componenti dei cristalli misti sia il tetraidrato o l'esaidrato, o addirittura un cloruro complesso di molibdeno e ammonio idrato. Per il caso analogo del ferro la questione è stata a lungo dibattuta dopo Roozeboom, da Mohr ([15]), da Schroeder van der Kolk e da Johnsen ([16]), a cui si devono importanti studi su numerosi casi di cristalli misti anomali e non è stato ancora risoluta. Anche il cloruro di cromo dà miscele anomale col cloruro ammonico. Gli studi in proposito sono stati eseguiti da Retgers ([17]).

È interessante notare che i cristalli misti ottenuti, si conservano senza alterarsi da molti mesi.

Composto $(NH_4)_3MoCl_6$.

Ho ripreparato questo composto già ottenuto da Foerster e Fricke (l. c.), nella speranza di ottenere dei cristalli misurabili, ma ciò non è stato possibile. Ho ottenuto solo delle polveri molto finemente cristalline che al microscopio apparivano costituite da individui assolutamente monorifrangenti, e forse da ottaedri schiacciati secondo una coppia di facce parallele. È probabile che questo composto sia monometrico. Anche i fluoruri del tipo $(NH_4)_3R^{\cdots}F_6$(dove $R^{\cdots} = Al, Fe^{\cdots}, Ti^{\cdots}, V^{\cdots}, Cr^{\cdots}$),

([15]) Z. physik. Chem., 28, 193 (1898). ([16]) Neues Jahrbuch fur Mineralogie, 2, 93 (1903). ([17]) Z. fur physik. Chem., 9, 390 (1892).

come ho già ricordato, sono ottaedrici e potrebbero quindi essere isomorfi col sale qui ricordato giacchè il Fe, come ho già mostrato, è isomorfo col Mo···. E' ben vero, però, che non sempre i cloruri sono isomorfi coi fluoruri. Il peso specifico del composto da me preparato, determinato col solito metodo dei liquidi pesanti, è risultato eguale a 2,069. Si calcola quindi un volume molecolare di 172.00. I risultati dell'analisi sono i seguenti:

		NH$_4$	Mo	Cl
	trov. %:	15 — ;	26,87 ;	58,69.
per $(NH_4)_3MoCl_6$ calc.	:	14,95 ;	26,45 ;	58,63.

Composto $(NH_4)_4MoCl_7.H_2O$.

Per quanto io soppia, questo sale non era ancora noto nella letteratura chimica. E' però molto opportuno notare, sempre in rapporto alle analogie fra ferro ferrico e molibdeno trivalente, che pochi mesi or seno H. Remy e H. J. Rothe ([18]), hanno ottenuto dei composti di ferro del tipo Am_4FeCl_7, dove Am = CH_3NH_3, $(CH_3)_2NH_2$, $C_2H_5NH_3$, $C_3H_7NH_3$, $C_4H_9NH_3$.

Secondo gli autori sopra citati il sale di monometilammonio contiene $1/2$ H_2O, mentre gli altri sarebbero anidri.

Per la preparazione del sale sono partito da 20 ce. della soluzione di cloruro di molibdeno usata precedentemente, aggiunta di gr. 2,5 di NH_4Cl. Concentrando, saturando quindi con acido cloridrico gassoso fino a incipiente precipitazione e lasciando in riposo una notte ho ottenuti dei minutissimi ma bellissimi cristallini che ho analizzato.

L'analisi è stata condotta nel modo usato per i precedenti composti. I risultati sono i seguenti:

		Mo	NH$_4$	Cl	H$_2$O (per diff.)
per $(NH_4)_4MoCl_7.H_2O$ calc.	:	22,10 ;	16,61 ;	57,14 ;	4,15.
	trov. %:	22,39-22,32 ;	16,77 ;	56,71 ;	4,17.

Il peso specifico determinato col metodo dei liquidi pesanti risulta eguale a 1,905 ; si ha quindi un volume molecolare di 228,05.

I cristalli di questo composto sembrano appartenere al sistema monoclino; si presentano però sempre sotto forma di geminati talvolta assai complicati e perciò è stato impossibile definirli esattamente. Il di-

([18]) J. fur. prak. Chem., 114, 137 (1926).

segno della fig. 3 è stato eseguito al microscopio con la camera lucida e dà un'idea di questi cristalli. Le zone segnate con *a* estinguono, a nicol incrociati, parallelamente al lato 1, quelle segnate *b* e *c* estinguono, rispettivamente, parallelamente ai lati 2 e 3. Alcuni cristalli che mi sono sembrati costituiti da un unico individuo apparivano schiacciati secondo una coppia di facce parallele che possono prendersi come $\{100\}$, e allungati secondo *y*. L'estinzione avviene parallelamente all'asse *y*, il piano degli assi ottici sarebbe parallelo a (010). Da (100) emerge

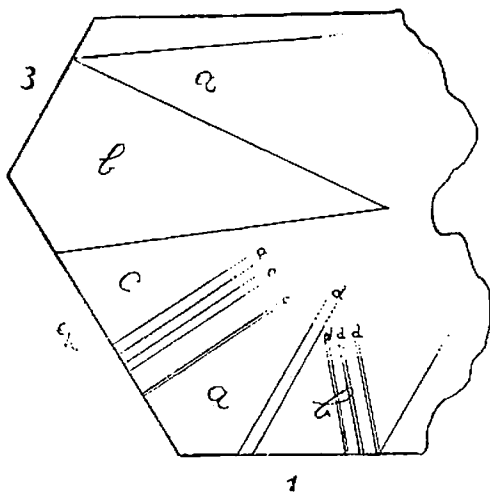



Fig. 3.

la bisettrice negativa di un grande angolo degli assi ottici. I cristalli sono nettamente pleocroici, giallo rossastri nella direzione dell'asse *y*, rosso sangue pallido normalmente. Le altre forme semplici presenti sarebbero $\{001\}$, $\{111\}$, $\{11\bar{1}\}$ ed un $\{h0l\}$, β risulterebbe eguale a $63°,11'$ (media di 14 determinazioni su 3 cristalli).

Concludendo:

1. È stato accertato che il composto $(NH_4)_2MoCl_5.H_2O$ è rombico ed isomorfo col composto $(NH_4)_2FeCl_5H_2O$. Le costanti cristallografiche ed i volumi molecolari dei due composti sono risultati quasi eguali. Si sono ottenute miscele isomorfe dei due sali contenenti al massimo il 10 % del composto di Mo.

2. Fra i sali $K_2MoCl_5H_2O$ e $K_2FeCl_5.H_2O$, pure rombici e isomorfi, è stata constatata la capacità di dare miscele isomorfe contenenti fino al 17 % circa del composto di Mo.

3. Si è trovato che, con ogni probabilità, il composto $(NH_4)_3MoCl_6$ anidro è monometrico.

4. È stato per la prima volta preparato e studiato il composto $(NH_4)_4MoCl_7.H_2O$.

5. É stato studiato un nuovo caso di cristalli misti anomali, fra NH_4Cl e $MoCl_3$.

Mi è grato di ringraziare il laureando Sig. M. Dovinola che con grande diligenza mi ha coadiuvato nelle analisi.

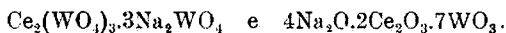
Napoli. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

CAROBBI G. e TANCREDI G. — Sui tungstati di cerio ceroso e sodio.

Continuando nelle ricerche già iniziate da uno di noi [1] sui cromati, molibdati e tungstati doppi che i metalli del gruppo del cerio, formano con i metalli alcalini, diamo conto dei risultati ottenuti nello studio delle reazioni che avvengono a 25° fra il tungstato ceroso ed il tungstato sodico in presenza di acqua.

Per quanto noi sappiamo nella letteratura chimica non sono note ricerche dettagliate sui tungstati doppi di cerio e sodio idrati.

Si conoscono invece dei tungstati doppi anidri e precisamente i sali:

$$Ce_2(WO_4)_3.3Na_2WO_4 \quad e \quad 4Na_2O.2Ce_2O_3.7WO_3.$$

Il primo è stato ottenuto da P. Didier [2], sciogliendo il tungstato di cerio preparato per precipitazione nel tungstato di sodio fuso; l'altro lo ha preparato M. Högbom [3] insieme ad altri tungstati doppi del sodio con i metalli delle terre rare sciogliendo gli ossidi rari e l'anidride tungstica nel tungstato sodico o nel cloruro sodico fuso. Interessante è il fatto che questi sali, sempre secondo Högbam, appartengono al sistema tetragonale come il tungstato ceroso.

Il wolframato di cerio, che ci è servito nelle esperienze che qui descriviamo, lo abbiamo preparato per doppio scambio fra una solu-

(1) Vedasi *Carobbi G.*, Rend. R. Accad. Lincei [5], 33, 2° sem., 416 (1924) e questa Gazzetta, 41, 76 (1926). (2) C. r., 102, 824. (3) Bull. de la Soc. Chim., 42, 2.

zione di tungstato di sodio ed una di nitrato ceroso. Con questo mezzo, com'è noto, è stato preparato per la prima volta da Cossa e Zecchini ([4]). Per fusione del prodotto ottenuto lo stesso Cossa ebbe poi il tungstato anidro cristallizzato che secondo le misure di Quintino Sella ([5]) è isomorfo con la scheelite. I risultati dei due Autori sopra citati sono stati poi confermati e notevolmente ampliati dal prof. Ferruccio Zambonini ([6]) nel corso delle sue classiche ricerche sull'isomorfismo dei metalli delle terre rare col calcio, stronzio, bario e piombo.

Il prodotto da noi preparato era veramente il tungstato normale, come risulta dalla seguente analisi fatta sul sale secco:

trov. %: WO_3 67,65 ; Ce_2O_3 32.
per $Ce_2(WO_4)_3$ calc. : 67,93 ; 32,06.

Per l'esecuzione delle esperienze le diverse quantità di wolframato di cerio furono poste in piccole bevute a tappo smerigliato contenenti la soluzione di tungstato sodico. Le bevute venivano poi tenute in un grande termostato a 25°, dove ruotavano continuamente, fino a che l'equilibrio non era raggiunto (in genere 15-20 giorni). La separazione della fase liquida dalla fase solida veniva fatta per filtrazione in ambiente a 25°.

Dopo la separazione, il corpo di fondo veniva a lungo e accuratamente asciugato fra carta bibula.

Le analisi venivano condotte come segue:

Gr. 0,2 — 0,3 del corpo di fondo si tiravano a secco molte volte in capsula con HNO_3; infine si riprendeva con acqua e nitrato ammonico e si filtrava; il residuo costituito da WO_3 veniva pesato come tale, nel filtrato si dosava il cerio precipitandolo con idrossido d'ammonio ed acqua ossigenata. Abbiamo avuto cura di controllare varie volte il metodo analitico operando su prodotti di composizione nota. Quasi sempre poi ci assicuravamo che il WO_3 separato fosse completamente solubile in ammoniaca (assenza del cerio). Il dosaggio dell'acqua è stato fatto disidratando i vari composti su una piccola fiamma e poi anche in modo sistematico, come diremo in seguito.

Nella fase liquida si determinava l'acqua scacciandola, prima a b. m. poi in stufa a 110° e quindi su piccola fiamma, nel residuo secco si dosava il cerio ed il WO_3 seguendo lo stesso metodo usato nell'analisi del corpo di fondo.

I risultati ottenuti possono essere così riassunti:

([4]) *Sul tungstato neutro di cerio*, Rend. R. Accad. Lincei. Seduta del 7 marzo 1880.
([5]) Vedasi il lavoro di Cossa A., *Sui tungstati e molibdati di didimio e cerio*. Rend. R. Accad. Lincei [4], 2, 320 (1886). ([6]) Rivista di Mineralogia e cristallografia italiana, 45 (1915).

TABELLA I.

Numero della esperienza	Composiz. della fase liquida: Na_2WO_4 %	$Ce_2(WO_4)_3$ %	H_2O %	$\frac{Na_2WO_4}{H_2O}$	Compos. del corpo di fondo: Ce %	WO_4 %	H_2O %	Na per differenza	$\frac{Ce_2(WO_4)_3}{Na_2WO_4}$	Costituenti del corpo di fondo
1	2,62	0 67	96,70	0,027	22,18	62,21	13,46	2,15	6,50	1—1—11 +
2	2,68	0,63	96,69	0,027	19,34	64.99	11.82	3,85	4,03	+ $Ce_2(WO_4)_3$ idrato
3	4.00	0,60	95,40	0,042	18,40	64,67	13,40	3,53	3,46	
4	6,13	0.52	93,34	0,065	18,30	65,24	13,30	3,16	3,37	
5	10,71	0 56	88,72	0,120	18,36	64,82	13,27	3,55	3,41	1 - 1—11
6	13,28	0.48	86,24	0.154	18,35	64,89	13,19	3,57	3.39	
7	14,24	0,60	85,16	0,167	18,28	65,31	13,20	3 21	3,34	
8	15,03	0,57	84,40	0,178	14,81	66,71	13.64	4,84	1,67	1—1—11 + 1—3—16
9	17,98	0,42	81,60	0,220	12,79	67,17	13,65	6.39	1,18	
10	20,03	0,39	79,57	0,251	12,74	67,02	13,68	6,56	1.17	1—3—16
11	23.32	0.40	76,28	0,305	12,80	67.61	13,44	6,15	1,18	
12	25 35	0.32	74,33	0 341	13,00	67,48	13.70	5,82	1,20	
13	27,63	0,26	72,11	0,383	12.09	68,11	14 09	5,71	1,05	1—3 - 16 + 1—5—23
14	27,65	0.22	72,14	0,383	9,79	68 63	14,25	7.33	0,71	
15	30 24	0,15	69,61	0,434	9,89	68 66	14,30	7,15	0,72	
16	32,40	tracce	67.60	0,479	9,82	68.71	14,38	7,19	0,72	
17	35,07	»	64.93	0,540	9,88	68,73	14,18	7,21	0,72	1—5—23
18	37,42	»	65,28	0,573	9,83	68,71	14,20	7,16	0,72	
19	39,90	—	60,10	0.664	9,91	68,68	14,15	7.26	0,73	
20	42.14	—	57,86	0,728	9,93	68,80	14,18	7,09	0,73	
21	42,62	—	57,38	0,742	7,02	71,78	12,59	8,61	0,41	1—5—23 + + $Na_2WO_4.2H_2O$

Composizione teorica dei composti ottenuti.

		Ce	W_4O	Na	H_2O
$Ce_2(WO_4)_3.Na_2WO_4.11H_2O$ cioè	1—1—11	18,49	65,41	3,04	13,06
$Ce_2(WO_4)_3.3Na_2WO_4.16H_2O$ »	1—3—16	12,78	67,80	6,29	13,13
$Ce_2(WO_4)_3.5Na_2WO_4.23H_2O$ »	1—5—23	9,64	68,21	7,89	14,26

La rappresentazione grafica dei risultati è fatta nella fig. 1 col solito metodo usato nei precedenti lavori già citati.

Da essa appare che a 25° sono suscettibili di esistenza 3 composti:

1. $Ce_2(WO_4)_3.Na_2WO_4.11H_2O$; 2. $Ce_2(WO_4)_3.3Na_2WO_4.16H_2O$.
3. $Ce_2(WO_4)_3.5Na_2WO_4.23H_2O$.

Il primo è stabile in presenza di soluzioni contenenti, circa, dal 4 al 15 % di Na_2WO_4 ed il 0,60 % di $Ce_2(WO_4)_3$; il secondo è stabile in presenza di soluzioni contenenti dal 15 al 27,65 % di Na_2WO_4 ed il 0,4 % di $Ce_2(WO_4)_3$. Infine il sale 1-5-23 è stabile, a 25°, in presenza di soluzioni contenenti un minimo del 27,65 % di tungstato sodico e dal 0,22 a 0 % di tungstato di cerio. È da rimarcare il fatto che in presenza di un eccesso di Na_2WO_4 la soluzione non contiene neanche tracce di cerio.

Al microscopio i composti ottenuti appaiono nettamente cristallizzati non si può, però, dire alcunchè sul sistema cristallino, nè sulle forme semplici presenti, dato che le dimensioni dei cristalli sono dell'ordine di mm. 0,0001.

Nel corpo di fondo dell'esperienza 21 si constatò la presenza del tungstato sodico diidrato nettamente cristallizzato e facilmente riconoscibile grazie alle sue proprietà ottiche nettamente descritte dal prof.

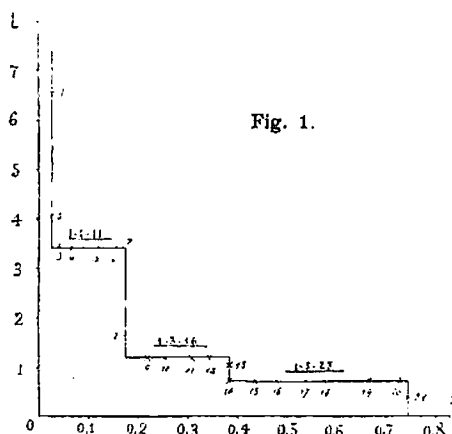



Fig. 1.

F. Zambonini ([7]) nel lavoro citato. I cristalli erano tabulari secondo {001} e, le tavolette misuravano mm. 0,2 come maggior diametro.

Il colore del composto 1-1-11 è giallo-grigio e corrisponde assai bene al secondo colore a cominciare dall'alto della seconda colonna (da sinistra) della tavola II della « Farbkunde » di Ostwald. Il sale 1-3-16 è giallo-chiaro e può considerarsi eguale al secondo colore della terza colonna; infine il tungstato doppio 1-5-23 è ancora più giallo dei precedenti, il suo colore può identificarsi col secondo della quarta colonna della stessa tavola.

Disidratazione dei composti ottenuti.

Data la notevole quantità di acqua contenuta nei composti studiati ci è parso utile uno studio sistematico della loro disidratazione specialmente per accertarsi se si trattava, oppure no, di acqua di cristallizzazione. Anzitutto dobbiamo notare che gli idrati da noi ottenuti sono

([7]) l. c. pag. 81.

stabili all'aria come appare dalle due determinazioni di acqua che qui sotto riportiamo fatte a distanza di *quattro mesi* l'una dall'altra:

Composti	H_2O %	H_2O %
1 - 1 - 11	13.25	12.70 (8)
1 - 3 - 16	13.60	13.12
1 - 5 - 23	14.25	14.40

La disidratazione dei composti ottenuti fu seguita prima sul $CaCl_{2}$, poi con altri campioni, su H_2SO_4 a 48° ed a 53° B per 4000 ore ed infine a varie temperature. I risultati sono riassunti rispettivamente nelle tabelle II, III e IV. In esse sono riportate anche le perdite in % calcolate per un'ora, dimodochè il lettore può farsi un'idea dell'andamento delle curve, che abbiamo costruito, ma che non possiamo pubblicare per mancanza di spazio.

I sali si tenevano in piccoli pesa filtri a tappo smerigliato che venivano chiusi appena tolti dall'essiccatore o dalla stufa. I prodotti disidratati riassorbono facilmente la loro acqua. Si ottengono quindi valori errati se non si ha cura di chiudere, per quanto è possibile, rapidamente, il pesa filtri togliendolo dalla stufa o dall'essiccatore; perciò non vogliamo dare soverchio peso ai risultati ottenuti. La disidratazione è stata studiata principalmente con lo scopo di definire se la quantità di acqua, talvolta notevole, contenuta nei nostri composti, doveva considerarsi veramente come acqua di cristallizzazione (o, eventualmente, in parte, di costituzione) oppure semplicemente come acqua assorbita o comunque disciolta.

Qnest'ultima ipotesi è risultata però infondata giacchè la velocità di disidratazione non è costante. In ogni modo crediamo di poter rilevare dalle curve quanto segue:

Composto 1 - 1 - 11.

Su $CaCl_2$ perde 4,3 % della sua acqua; nella disidratazione su H_2SO_4 a 48° B si osserva pure un rallentamento in corrispondenza di una perdita di 4,12 %. Sembra quindi che sia suscettibile di esistenza anche il sale 1 - 1 - 7 (9) per il quale si calcola una perdita di 4,34 % (10).

(8) Le piccole differenze in più o in meno dipendono, con ogni probabilità, da piccole quantità di carta da filtro che sempre rimane aderente, in modo non omogeneo, al corpo di fondo, durante l'asciugamento. (9) Cioè il sale $Ce_2(WO_4)_3 Na_2WO_4.7H_2O$.

(10) Per il sale 1 - 1 - 11 : H_2O % calc. 13,07
» 1 - 1 - 7 : » » 8,73
4,34

TABELLA II. - *Disidratazione su $CaCl_2$:*

COMPOSTI:					
1—1—11		1—3—16		1—5—23	
Tempo (*)	Perdita in peso %	Tempo (*)	Perdita in peso %	Tempo (*)	Perdita in peso %
2	2,27	2	3.42	2,05	3,52
16,15	4,12	15,55	5,54	16	6,01
22,37	4,12	22,15	5,61	22,19	6,20
25,47	4,34	25.25	5,68	25,30	6.33
42,17	4,34	41,55	5,81	42,00	6,46
49,47	4,34	65,55	5,81	66,00	6,46

TABELLA III. - *Disidratazione su* H_2SO_4 *a 48° B.*

Composto 1—1—11			Composto 1—3—16			Composto 1—5—23		
Ore (*)	Perdita %	perdita % per 1 ora	Ore (*)	Perdita %	Perdita % per 1 ora	Ore (*)	Perdita %	Perdita % per 1 ora
2,1	4,12	1,961	2 2	4,36	2,009	2,2	4,53	2 013
3,2	4,12	0,000	3,3	4,17	0,000	3,4	4,63	0,085
4,4	4,24	0.100	4,5	4,82	0,555	4,6	4,83	0,172
7,5	5,04	0,258	7,7	5,70	0,275	7,8	5,62	0,243
10,1	5,15	0,042	10,2	5,75	0.019	10,3	5,62	0,000
22,0	5,84	0,057	22,1	6,06	0,026	22.2	5,62	0,000
24,1	6.53	0,328	24,1	6,21	0,075	24,1	5,71	0,047
26,7	6,65	0,046	26,7	6,31	0,037	26,8	5,81	0,036
31,7	6,77	0.024	31,7	6,47	0,0325	31,7	6,01	0,040
47,4	6,88	0,007	47,4	6,67	0.0127	47,5	6,11	0,006
69,6	7,23	0,015	74,8	6,98	0,0113	69,5	6,80	0,031
93,8	7,23	0,000	94,0	6,99	0,0005	74,7	6,80	0,000
147,8	7,23	0,000	144,0	7,08	0,0018	147,9	6,80	0,000
790,8	7.30	0,0001	407,7	7,29	0,0004	407	6,80	0,000
1.702,0	7,34	0,00004	790,0	7,60	0,0008	790	7,30	0,000
4.000,0	7,34	0,00000	1.702,0	7,60	0,0000	1.702	7,30	0,000
			4.000,0	7,60	0,0000	4.000	7,30	0,000

(*) Il tempo è espresso in ore e frazioni centesimali di ore.

TABELLA IV. - *Disidratazione su* H_2SO_4 *a 53° B.*

Composto 1—1—11			Composto 1—3—16			Composto 1—5—23		
Ore (*)	Perdita %	Perdita % per 1 ora	Ore (*)	Perdita %	Perdita % per 1 ora	Ore (*)	Perdita %	Perdita % per 1 ora
1,25	3,83	2,664	1,25	3,13	2,504	1,25	3,49	2,792
3,17	4,92	0,828	3,17	5,11	1,031	3,17	5,06	0,817
4.25	4.92	0,000	4,25	5,22	0,102	4,25	5,06	0,000
5.33	4.92	0,000	5,33	5,33	0,102	5,33	5,06	0,000
8,33	5,78	0,286	8,33	5,95	0,206	8,33	5,93	0,290
11,33	5,93	0,050	11,33	6,34	0,130	11,33	6,19	0,086
23.0	6,80	0,074	23.0	7,30	0.082	23,0	7,07	0.075
38,0	7,09	0,019	39,0	7,69	0,024	39,0	7,41	0,021
60 5	7.52	0,019	66.0	7,86	0,006	66,0	7,77	0,013
113,7	7,96	0,008	86,0	8,31	0,022	86,0	8,03	0,008
372,7	8,25	0.001	139,7	9,71	0,026	139,8	8,46	0,003
756,7	8,39	0,0004	398,7	9,71	0,000	399,0	9,42	0,001
1.668,0	8,39	0,0000	782,7	9,99	0,0007	783,0	9,95	0,000
4.000,0	8,39	0,0000	1.694	9,99	0,0000	1.694,0	9,95	0,000
			3.991	9,99	0,0000	3.991,0	9,95	0,000

(*) **Il tempo è espresso in ore e frazioni centesimali di ore.**

TABELLA V. - *Disidratazioni in stufa a varie temperature dei composti già a peso costante su* H_2SO_4 *a 48° B.*

Temperature	Perdita di peso % - Composti		
	1—1—11	1—3—16	1—5—23
57°	8,69	8,78	9,90
77°	9,82	9,79	10,77
99°	10,57	10,91	11,53
125°	10,73	11,81	11,83
130°	—	—	11.96

L'acqua rimanente viene perduta solo per riscaldamento a circa 300°.

L'arreste che si vede nella tabella III ed il netto cambiamento nella velocità di disidratazione che si vede nella tabella IV in corrispondenza di una perdita del 5 % circa di H_2O potrebbero mettere in luce l'esistenza di un esaidrato per il quale la perdita dòvrebbe essere 5,49 %.

Infine ad una perdita di H_2O % calcolata del 6,68 % deve corrispondere il composto pentaidrato, nella disidratazione su H_2SO_4 a 48 B si nota, infatti a questo punto un netto cambiamento nella velocità di disidratazione.

Composto 1 - 3 - 16.

Sul cloruro di calcio questo sale perde il 5,8 % della sua acqua, rimane cioè il sale 1 - 3 - 8 per il quale si calcola una perdita del

6,10 % (13,13 — 2,03 = 6,10). Anche nella disidratazione su H_2SO_4 si nota un rallentamento in vicinanza di questo punto.

Composto 1 - 5 - 23.

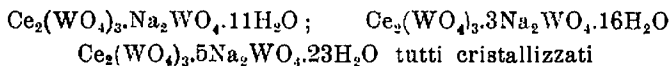
Questo sale perde su $CaCl_2$ il 6,46 % della sua acqua. Nella disidratazione su H_2SO_4 a 48° B si ha un arresto in corrispondenza di una perdita di H_2O del 5,60 % ed un altro in corrispondenza di una perdita del 6,1 %. Al primo arresto corrisponde il sale con $13H_2O$ per il quale la perdita dovrebbe essere del 5,67 % [11]; al secondo corrispoude il sale 1 - 5 - 12 per il quale la perdita in H_2O % deve essere 6,28 (14,25 — 7,97 = 6,28). Anche in corrispondenza del composto 1 - 5 - 11 si nota nella tabella III un arresto (perdita di H_2O % trovata 6,8 ; calcolata 6,89 %.

Non possiamo invece spiegarci l'arresto constatato nella disidratazione su H_2SO_4 a 53 B a 5,1 % altro che ammettendo che questo debba praticamente coincidere con quello a 5,6 % trovato nella disidratazione a 48 B. Del resto si tratterebbe solo di un errore del 0,5 % facilmente spiegabile. Ripetiamo poi che non vogliamo insistere sulla esistenza o meno dei vari idrati a cui abbiamo accennato sopra. Ci basta di avere constatato che l'acqua dei nostri composti non viene perduta con velocità costante.

Rileviamo quanto sia importante non limitarsi a studiare la disidratazione su H_2SO_4 ad una sola concentrazione, giacchè nel nostro caso, per es., se ci fossimo limitati all' H_2SO_4 più concentrato ben poco avremo potuto rilevare.

CONCLUSIONI.

1. È stato concertato che a 25° sono suscettibili di esistenza i seguenti composti :

$$Ce_2(WO_4)_3.Na_2WO_4.11H_2O \; ; \quad Ce_2(WO_4)_3.3Na_2WO_4.16H_2O$$
$$Ce_2(WO_4)_3.5Na_2WO_4.23H_2O$$ tutti cristallizzati

e ne sono stati delimitati i campi di esistenza.

2. Lo studio della disidratazione dei sali ottenuti ha messo in evidenza che la loro acqua non viene perduta con velocità costante. È risultata anche la probabile esistenza di altri idrati.

Napoli. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Agosto 1927.

[11] H_2O % per il sale	1 - 5 - 23	14,25
» »	1 - 5 - 13	8,58
Perdita %		5,67

CAROBBI G. — Molibdati di lantanio e sodio.

In una precedente nota [1], ho esposto i risultati ai quali sono pervenuto nello studio del sistema $Ce_2(WO_4)_3$—Na_2WO_4—H_2O a 25°. Contemporaneamente avevo iniziato anche lo studio delle reazioni che avvengono a 25° fra i molibdati dei metalli del gruppo del cerio ed i molibdati alcalini. Nel presente lavoro sono studiati i molibdati doppi di lantanio e sodio idrati che si formano a 25°. Le indagini che qui espongo e le altre che mi propongo di fare in seguito, e che in parte ho già iniziato [2], condotte in modo sistematico ed estese ad un gran numero di composti, mi sembrano interessanti giacchè potrebbero condurre a differenziare fra loro questi elementi rari. Le loro proprietà chimiche generali sono infatti così vicine che solo uno studio sistematico e dettagliato di tutti i loro composti e specialmente dei sali doppi e complessi può, con qualche probabilità, condurre a trovare qualche notevole diversità di comportamento. È evidente poi l'utilità grande che avrebbe tale ritrovamento per la miglior conoscenza, ed eventualmente per la separazione. degli elementi, delle terre rare.

Il molibdato normale di lantanio $La_2(MoO_4)_3$ è stato preparato da Fanny R. M. Hitchcock [3] per doppio scambio fra molibdato sodico e cloruro di lantanio. Prima di lei, F. Smith [4] per precipitazione con molibdato d'ammonio di una soluzione di solfato di lantanio, ottenne un composto di formula $La_2(HMoO_4)_6$.

Il prof. Zambonini [5] è stato il primo a studiare dettagliatamente tutti i molibdati normali dei metalli del gruppo del cerio ed a darne anche le costanti cristallografiche, il peso specifico, il punto di fusione ecc., ecc.

Per quanto io sappia non sono note invece dettagliate ricerche sui molibdati che il cerio ed i metalli del suo gruppo formano con i metalli alcalini.

G. A. Barbieri [6] ha studiato i molibdati complessi che si ottengono precipitando con nitrato o cloruro ammonico una soluzione di

[1] Vedasi *Carobbi G.* e *Tancredi G.*, questa Gazzetta, stesso volume. [2] Rend. R. Accad. Lincei [5], **33**, 416 (1924); questa Gazzetta, **56**, 76 (1926). [3] *The tungstates and molybdates of the rare earts.* Journal Amer. Chem. Soc., **17**, 535 (1895); Z., **2**, 284 (1895). [4] *Ueber Didym und Lanthan.* Göttingen, 67 (1876). [5] Rivista di Mineralogia e cristallografia italiana, **45** (1915). [6] Rend. R. Accad. Lincei, **17**, 540 (1908) e **20**, 18 (1911).

nitrato dell'elemento raro in eptamolibdato ammonico Detti composti secondo lo studioso ora citato, hanno la formula $(NH_4)_6M_2'''Mo_{14}O_{48}\cdot 24H_2O$ dove M''' = Ce, La, Pr. Nd, Sm; le ricerche di E. Billows hanno poi accertato che cristallizzano nel sistema triclino e che sono fra loro isomorfi.

Il molibdato di lantanio che mi è servito per le esperienze descritte in questa nota, è stato preparato per dobbio scambio fra una soluzione di nitrato di lantanio ed una di molibdato sodico. Il precipitato secco aveva una composizione corrispondente a quella del molibdato normale come risulta dai seguenti dati:

trov. %: MoO_3 56,72; La_2O_3 42,98.
per $La_2(MoO_4)_3$ calc. : 56,99; 43,00.

L'analisi è stata fatta precipitando il molibdeno allo stato di solfuro, da una soluzione cloridrica in bevuta a pressione; il solfuro veniva quindi trasformato in MoO_3, usando tutte le precauzioni necessarie per evitare delle perdite, e come tale pesato. Dal filtrato liberato dall' H_2S, si precipitava il lantanio come ossalato in ambiente leggermente ammoniacale; l'ossalato veniva, quindi, trasformato in ossido per calcinazione e pesato.

Per l'esecuzione delle esperienze, le diverse quantità di molibdato di lantanio, finemente pestato, di molibdato sodico e di acqua, venivano poste in piccole bevute a tappo smerigliato. Le bevute rimanevano in un grande termostato a 25°, dove erano continuamente agitate, per 25 e anche più giorni.

La separazione della fase liquida dal corpo di fondo veniva fatta per filtrazione in ambiente a 25°, Il corpo di fondo veniva quindi accuratamente asciugato fra carta da filtro e analizzato. Nell'analisi si procedeva come abbiamo detto sopra per il molibdato di lantanio.

Non abbiamo trascurato di fare qualche dosaggio diretto del Na per controllo; in genere, però, questo elemento, nel corpo di fondo, è stato dosato per differenza.

L'acqua veniva dosata scacciandola su piccola fiamma. Abbiamo constatato che il riscaldamento in stufa a 110° non era sufficiente allo scopo.

Nella fase liquida si dosava il molibdato sodico tirando a secco a b. m. un campione pesato della soluzione e scacciando poi l'acqua rimasta, in stufa a 110° e su piccola fiamma. Nella fase liquida non abbiamo mai riscontrato quantità sensibili di lantanio.

I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

TABELLA I.

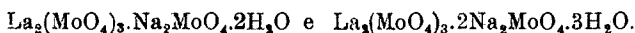
Comp. della fase liquida				Comp. del corpo di fondo					
Num. delle esperienze	Na_2MoO_4 %	H_2O %	$\frac{Na_2MoO_4}{H_2O}$	La %	MoO_4 %	H_2O %	Na %	$\frac{La_2(MoO_4)_3}{Na_2MoO_4}$	Costituenti del corpo di fondo
1	0,77	99,23	0,01	28,70	63,76	4,77	2,97	4,55	$La_2(MoO_4)_3$ idrato + 1—1—2
2	2,44	97,56	0,02	27,77	64,02	3,50	4,72	3,62	1—1—2
3	2,92	97,08	0,03	27,56	64,05	3,65	4,74	3,54	
4	7,56	92,44	0,08	26,96	64,28	3,81	4,95	3,24	
5	11,50	88,50	0,13	27,58	64,19	3,45	4,78	3,52	
6	11.54	88,46	0,13	25,88	62,05	3,19	8,90	2,49	1—1—2 + 1—2—3
7	11,52	88,48	0,13	22,68	65,37	4,42	7,53	1,83	
8	15,50	84.50	0,18	22,36	65.19	4,45	8,00	1,76	1—2—3
9	16,19	83,81	0,19	22,81	65,22	4,34	7,63	1,86	
10	20,02	79,98	0,25	22,55	65,08	4,48	7,89	1,81	
11	22,35	77,65	0,28	22,23	65,31	4,79	7,67	1,75	
12	25.26	74,74	0,34	22,67	65,18	4 54	7,61	1,83	
13	25,27	74.73	0,34	9,17	67.27	14,18	9,38	0.41	$Na_2MoO_4.2H_2O$ + 1—2—3
14	25,30	74,70	0,34	5,74	70,05	13,74	10,47	0,22	

Composizione teorica dei composti ottenuti :

		La	MoO_4	H_2O
$La_2(MoO_4)_3.Na_2MoO_4.2H_2O$	cioè 1 — 1 — 2	27,8	64,00	3,6 .
$La_2(MoO_4)_3.2Na_2MoO_4.3H_2O$	» 1 — 2 — 3	22,71	65,36	4,41.

Riportando sulle ascisse i valori del rapporto $\frac{Na_2MoO_4}{H_2O}$ e sulle ordinate i valori del rapporto $\frac{La_2(MoO_4)_3}{Na_2MoO_4}$, come ho fatto nei precedenti lavori già citati, si ottiene il diagramma della fig. 1.

Dal diagramma risulta che a 25° sono suscettibili di esistenza i composti:

$$La_2(MoO_4)_3.Na_2MoO_4.2H_2O \text{ e } La_2(MoO_4)_3.2Na_2MoO_4.3H_2O.$$

I campi di esistenza sono così delimitati: il composto 1 — 1 — 2 è stabile in presenza di soluzioni contenenti un massimo dell'11,50 % di molibdato sodico mentre il sale 1 — 2 — 3 è stabile in presenza di soluzione contenenti un minimo di 11,50 % circa, ed un massimo del 25,20 % di molibdato sodico. I due composti sono nettamente cristallizzati come appare evidente dall'esame microscopico. Il sale 1 — 2 — 3 si presenta in cristallini minutissimi a contorno apparentemente rettangolare.

La lunghezza massima dei cristalli ottenuti, nelle mie esperienze, è di 0,005 mm. mentre la larghezza è in genere, circa la metà. Non mancano poi cristallini equidimensionali, a contorno cioè apparentemente quadrato. Anche con la lamina di gesso non si scorge la minima traccia di birifrangenza. Ciò però non ha grande significato, se si pensa alle dimensioni dei cristalli.

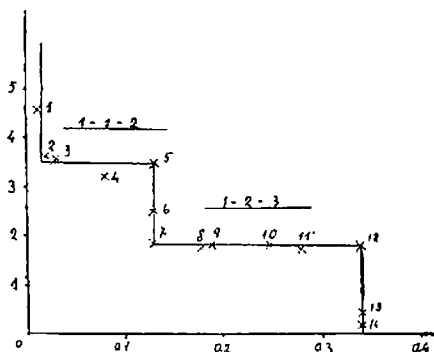



Fig. 1.

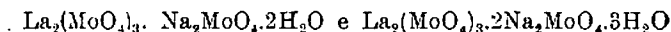
Il sale 1 — 1 — 2 ha un aspetto analogo al precedente, i cristalli, sono ancora più minuti e niente si può dire delle loro caratteristiche cristallografiche. Il colore di ambedue è bianco, leggermente tendente al giallo.

Nel corpo di fondo dell'esperienza n. 1 si scorgono, al microscopio, oltre i cristallini del sale 1 — 1 — 2, dei grumetti di materiale, apparentemente amorfo, costituiti, evidentemente, dal molibdato idrato di lantanio.

Nel corpo di fondo delle esperienze 13 e 14 si scorgono invece dei cristalli, più grossi (fino a 0,02 mm. di maggiore diametro), tabulari, a contorno rombico, con estinsione, a nicol incrociati, secondo le diagonali, costituiti evidentemente da molibdato sodico diidrato. Il sale in questione è stato studiato da Ullik (7) e i carattari cristallografici stanno d'accordo con quanto ho potuto osservare al microscopio.

CONCLUSIONI.

E' stato accertato che a 25° si formano solo i due composti:

$$La_2(MoO_4)_3 . Na_2MoO_4 . 2H_2O \text{ e } La_2(MoO_4)_3 . 2Na_2MoO_4 . 3H_2O$$

e ne sono stati delimitati i campi di esistenza.

Mi è grato ringraziare il laureando Sig. Biondi che mi ha validamente coadiuvato nelle analisi.

Napoli. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Agosto 1927.

(7) Ann. d. Chemie, **144**, 204-320.

DIRETTORE: **Prof. Domenico Marotta**

Roma, 1928 - Tip. Editrice "Italia„ - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

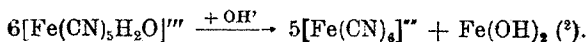
CAMBI L. e CLERICI A. — Sui cianuri ferroso-ferrici [1].

L'antica questione della struttura dei ben noti sali bleu, cianuri ferroso-ferrici, è ancora oggetto di discussione per precisare l'aggruppamento cromoforo in essi contenuto. Rimandiamo in merito alla vasta letteratura esistente.

Esponiamo in questa Nota alcuni dati sperimentali che permettono di considerare tale problema sotto un nuovo aspetto. Le nostre osservazioni riguardano da un lato i sali corrispondenti ai cosidetti bleu di Prussia e di Turnbull prodotti dai ferro- e ferri-pentacianuri; dall'altro i sali ferrosi e ferrici derivati dai metallo-esacianuri aventi in generale l'aggruppamento $[M(CN)_6]$.

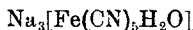
I. — Bleu ferro-ferri-pentacianuri.

È noto che in generale i ferro e ferri-pentacianuri presentano rispettivamente, con i sali ferrici o ferrosi, reazioni analoghe agli esacianuri. Si poneva la questione se nei bleu pentacianuri è contenuto l'aggruppamento $Fe(CN)_5$, giacchè, come è pure noto, questo si trasforma facilmente in quello esa, ad es., secondo lo schema:

$$6[Fe(CN)_5H_2O]''' \xrightarrow{+OH'} 5[Fe(CN)_6]'''' + Fe(OH)_3 \text{ (2)}.$$

Per il problema della struttura su accennata interessava stabilire le reazioni di formazione e di scissione dei bleu pentacianuri.

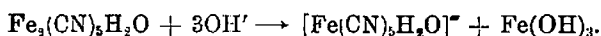
1. *Ferro-acquo-pentacianuro ferrico* $Fe_2(CN)_5H_2O.Acq.$

Venne preparato versando a 0° una soluzione al 10 % di

$$Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$$

(1) Questa Nota è stata presentata, in parte, alla R. Accademia dei Lincei nella seduta del 2 gennaio 1927. Era già stata inviata all'Accademia quando leggemmo il lavoro di Reihlen e Zimmermann, sullo stesso argomento, apparso nel fascicolo del 13 dicembre 1926 dei Liebigs Annalen (voi. 401, pag. 75). Questi AA. giungono a conclusioni analoghe alle nostre in base a considerazioni diverse e non occupandosi dei pentacianuri ferroso-ferrici da cui principalmente muovono le nostre deduzioni.

(2) *L. Cambi*, Rend. Accad. Lincei, III (6°), I (1926), 8.

in altra di cloruro ferrico al 2 % in debole eccesso. Il precipitato bleu venne lavato per decantazione ed infine, asciugato su piastra porosa, analizzato come tale. I risultati analitici corrispondono al rapporto 2Fe : 5CN. La scissione con KOH 2n. a 0° fornisce ossido ferrico idrato nel rapporto 1Fe : 5CN. Dalla soluzione alcalina abbiamo separato $K_3[Fe(CN)_5H_2O]$. Si ha cioè la reazione:

$$Fe_2(CN)_5H_2O + 3OH' \longrightarrow [Fe(CN)_5H_2O]''' + Fe(OH)_3.$$

Il bleu sospeso in acqua e portato a 100° per 2′ si scinde con alcali, dopo raffreddamento a 0°, producendo penta- ed esa-ferrocianuro; riscaldato per 6′ fornisce soltanto ferrocianuro. Analogamente, il bleu essicato a lungo perde le reazioni dei pentacianuri.

2. *Ferri-acquo-pentacianuro ferroso* $Fe_2(CN)_5H_2O$.Acq.

Venne preparato dal $Na_2[Fe(CN)_5H_2O]$ e da solfato ferroso in modo analogo al precedente sale: è affatto simile a questo. I componenti risultarono nel rapporto 2Fe : 5CN. Decomposto con KOH nel modo anzidetto fornisce ossido ferrico idrato e ferro-acquo-pentacianuro. Il ferro separato come ossido ferrico corrispondeva a 1,12Fe : 5CN. Il bleu sospeso in acqua e portato a 100° si comporta come il precedente.

3. *Ferro-ammoniaco-pentacianuro ferrico* $Fe_2(CN)_5NH_3$.Acq.

Precipita con le soluzioni del sale sodico come il sale n° 1. Il colore è più chiaro dei bleu generati dagli acquosali. All'analisi è risultato 2Fe : 6N. Scisso a 0° con alcali fornisce ossido ferrico idrato e soluzione di ferro-ammoniaco-pentacianuro. Il ferro separato dall'alcali corrisponde a 1Fe : 6N.

4. *Ferri-ammoniaco-pentacianuro ferroso* $Fe_2(CN)_5NH_3$.Acq.

È stato preparato analogamente al sale n° 2. È di colore più chiaro di questo. L'analisi ha indicato il rapporto 2Fe : 6N. Decomposto con l'alcali genera ferro-ammoniaco-pentacianuro alcalino ed ossido ferrico idrato

5. *Ferro-solfito-pentacianuro ferrico* $Fe_8(CN)_{15}(SO_3)_3$.Acq.

Preparato dal sale $Na_5[Fe(CN)_5SO_3]$ è di colore azzurro carico. I dati dell'analisi corrispondono ai rapporti 8Fe : 14,01CN : 3,5SO_3. Si decom-

pone con gli alcali in modo analogo ai precedenti. L'ossido ferrico separato per scissione corrisponde a 5,1Fe : 8Fe (totale). Nella soluzione alcalina si riconosce il ferro-solfito-pentacianuro alcalino.

6. *Ferro-nitrito-pentacianuro ferrico.*

Il bleu preparato dal sale $Na_4[Fe(CN)_5NO_2]$ è di composizione variabile. Nella soluzione ferrica residua dalla sua precipitazione è presente nitroprussiato, dovuta alla nota trasformazione del nitrito-cianuro operata dall'ambiente acido del sale ferrico impiegato in eccesso.

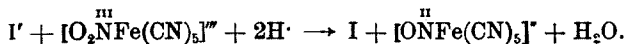
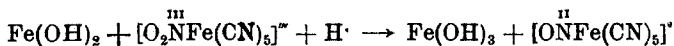
Generalmente il bleu separato contiene un eccesso di ferro-ferrico. Si scinde con gli alcali a 0° rigenerando nitrito-pentacianuro. Ne deve quindi contenere l'aggruppamento.

7. *Ferri-nitrito-pentacianuro ferroso.*

Il comportamento del sale $K_2Na[Fe(CN)_5NO_2]$ ([3]) con i sali ferrosi è singolare. Si precipita dapprima un bleu intenso, questo si trasforma rapidamente in un precipitato verdastro e nella soluzione si nota la presenza di nitroprussiato. Si osserva poi una lenta separazione di nitroprussiato ferroso, roseo, accompagnato da idrato ferrico che rimane più a lungo in sospensione.

Analogamente noi osservammo una riduzione quantitativa del ferri-nitrito-pentacianuro alcalino trattandolo con quantità equimolecolare di idrato ferroso in atmosfera inerte. Osservammo inoltre analoga riduzione in mezzo acido con ioduro di potassio. Verificammo cioè le seguenti reazioni:

$$Fe(OH)_2 + [O_2\overset{III}{N}Fe(CN)_5]''' + H^{\cdot} \longrightarrow Fe(OH)_3 + [O\overset{II}{N}Fe(CN)_5]''$$

$$I' + [O_2\overset{III}{N}Fe(CN)_5]''' + 2H^{\cdot} \longrightarrow I + [O\overset{II}{N}Fe(CN)_5]'' + H_2O.$$

Questa facile riduzione dell'aggruppamento del cianuro ferrico a nitroprussiato spiega l'instabilità del bleu ottenuto con i sali ferrosi. Infatti questi si decompone generando idrato ferrico e nitroprussiato, il quale, con l'eccesso di sale ferroso presente, fornisce nitroprussiato ferroso.

([3]) *K. A. Hofmann*, Ann., 1, 312 (1900).

Il nitrito-ferro-pentacianuro, come abbiamo descritto, dà luogo ad un bleu stabile che mostra contenere l'aggruppamento dello stesso pentacianuro. In base alla struttura che noi assegneremo ai bleu è probabile che il diverso comportamento dei due sali, nitritoferricianuro ferroso e nitritoferrocianuro ferrico, sia dovuto ad una diversa struttura del gruppo $—NO_2$, analogamente a quanto si osserva in alcune cobaltiammine. Ci riserviamo di ritornare su questo argomento.

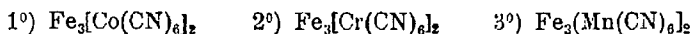
8. *Nitroprussiato ferroso* $Fe_2(CN)_5NO.Acq$.

Il sale è noto. Precipita con il colore roseo comune ad altri nitroprussiati insolubili. Si scinde rigenerando il nitroprussiato. Costituisce una eccezione nella serie degli analoghi ai bleu di Turnbull che abbiamo descritti.

Riassumendo dai fatti su esposti risulta che i complessi $[Fe(CN)_5X]$ possono dar luogo a gruppi cromofori analoghi a quelli derivanti dagli ioni $[Fe(CN)_6]$; che gli aggruppamenti contenuti nei cianuri-ferroso-ferrici possono conservare la distribuzione coordinativa degli ioni complessi dei sali alcalini da cui derivano; che infine non è sufficiente la presenza di atomi ferrosi e ferrici per dare i cianuri bleu, come lo dimostra il nitroprussiato ferroso.

II. — Sali di ferro dei metallo-esacianuri.

In relazione alla questione che ci occupa abbiamo esaminato i sali ferrosi seguenti:

1°) $Fe_3[Co(CN)_6]_2$ 2°) $Fe_3[Cr(CN)_6]_2$ 3°) $Fe_3[Mn(CN)_6]_2$

che preparammo dai sali potassici corrispondenti.

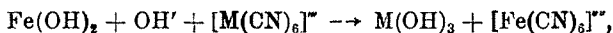
Il primo è *incoloro*, debolmente verde quando è essiccato. Si decompone con gli alcali, in atmosfera inerte, con formazione di idrato ferroso e cobalticianuro alcalino.

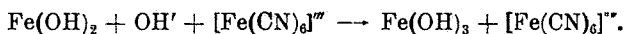
Il secondo è di colore *rosso-cupo*. Di esso notammo una scissione con gli alcali in due tempi: si decompone a freddo con formazione di cromicianuro alcalino e di un residuo bruno insolubile, che a sua volta

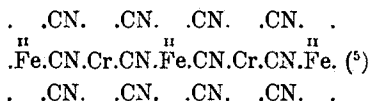
a caldo dà luogo ad una soluzione contenente ferrocianuro e ad un residuo con idrato cromico. A 100^0 il sale rosso si scinde con gli alcali generando direttamente ferrocianuro.

Il terzo sale, *bleu-verdastro,* si decompone con gli alcali in ferrocianuro ed idrato manganico, come è già noto [4].

Cioè, il cobalticianuro ferroso si comporta come un sale ferroso insolubile normale, analogamente al nitroprussiato ferroso: invece i sali prodotti dal cromi- e manganicianuro, l'uno parzialmente, l'altro totalmente, presentano lo scambio indicato dallo schema:

$$Fe(OH)_2 + OH' + [M(CN)_6]''' \longrightarrow M(OH)_3 + [Fe(CN)_6]'''',$$

che trova riscontro nella reazione complessiva che si realizza con la scissione alcalina dei bleu di Turnbull:

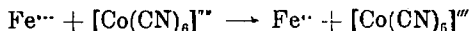
$$Fe(OH)_2 + OH' + [Fe(CN)_6]''' \longrightarrow Fe(OH)_3 + [Fe(CN)_6]''''.$$

Da questi fatti si deduce che il cobalticianuro ed il nitroprussiato ferrosi possono essere rappresentati con le formole $Fe[Fe(CN)_5NO]$, $Fe_3[Co(CN)_6]_2$, che indicano l'ione ferroso trattenuto nella cosidetta seconda sfera del complesso di Werner; che per contro i sali ferrosi colorati cromi, mangani, ferricianuri appartengano alla classe dei complessi polinucleari del tipo:

```
.  .CN.   .CN.   .CN.   .CN.  .
  II           II           II
.Fe.CN.Cr.CN.Fe.CN.Cr.CN.Fe. (5)
.  .CN.   .CN.   .CN.   .CN.  .
```

Questa struttura, che implica l'esistenza dei legami fra i diversi nuclei, trova fondamento nei processi di scissione che abbiamo descritti e che indicano appunto la concorrenza fra i diversi atomi metallici a combinarsi con i gruppi —CN.

Ricordiamo inoltre che il $Co_3[Co(CN)_6]_2$Acq. è un sale cobaltoso normale: è roseo, si disidrata assumendo colore azzurro, per riprendere il colore primitivo idratandosi. I sali ferrici dànno un precipitato rossastro col $K_4[\overset{II}{Co}(CN)_6]$ (sale violaceo) che si trasforma rapidamente, assumendo

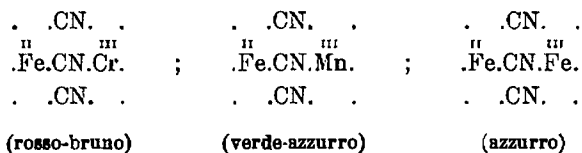
[4] *Strauss,* Z. Anorg. Chem., 6, 9 (1895). [5] Indichiamo valenze e controvalenze in modo affatto schematico senza distinzione.

colore rossiccio, in cobalticianuro ferroso ferrico, come noi abbiamo osservato. In questo caso pur verificandosi il processo

$$Fe^{\cdots} + [Co(CN)_6]'''' \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot} + [Co(CN)_6]'''$$

non si ha formazione di sali colorati, in accordo al comportamento predetto del cobalticianuro ferroso.

L'alto grado di stabilità, nelle condizioni di reazione con i sali ferrosi, dei due ioni $[Co(CN)_6]'''$ e $[Fe(CN)_5NO]'$ non permette il collegamento polinucleare predetto. È ben noto d'altra parte che i cobalticianuri sono i più stabili cianuri complessi; che il nitroprussiato resiste all'azione riducente degli ioduri in mezzo acido. Tale stabilità manifestano anche verso l'ione ferroso. Per contro la decomponibilità dei manganicianuri, dei cromicianuri, la reattività ed il potere ossidante dei ferricianuri alcalini corrisponde alla formazione dei sali anomali colorati su indicati.

Tenendo conto di quanto abbiamo osservato con i pentacianuri del ferro e dei fatti notati nei sali di ferro dei diversi metallo-esacianuri, l'aggruppamento cromoforo dei cianuri colorati può ricondursi, con molta probabilità, indicando in via affatto schematica, le diverse valenze a

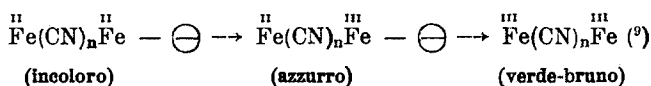
. .CN. .		. .CN. .		. .CN. .
$.\overset{II}{Fe}.CN.\overset{III}{Cr}.$	;	$.\overset{II}{Fe}.CN.\overset{III}{Mn}.$	;	$.\overset{II}{Fe}.CN.\overset{III}{Fe}.$
. .CN. .		. .CN. .		. .CN. .
(rosso-bruno)		**(verde-azzurro)**		**(azzurro)**

Questi aggruppamenti, derivanti dalla struttura polinucleare che abbiamo ammessa, recano nella catena polimera quella maggiore libertà degli elettroni di valenza (6), cui verosimilmente si deve l'elevato potere assorbente della luce dei composti intensamente colorati, che è collegata in molti casi con l'estrinsecazione delle valenze secondarie (7).

La struttura che ammettiamo nei cianuri ferroso-ferrici deve probabilmente estendersi ai diversi composti ferroso-ferrici, che presentano colorazioni analoghe (8), ed a numerosi complessi contenenti uno stesso elemento a due diversi gradi di valenza.

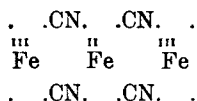
(6) Gelockerte Valenzelektronen, degli Autori tedeschi. (7) *W. Biltz*, Z. Anorg. All. Chemie, 127, 169, 174 (1923). (8) Vedi *Biltz*, loc. cit. e *K. A. Hofmann*, Lehrbuch Anorg. Chemie, 62 (1926).

Una conferma indiretta di tale struttura ci è data anche dalle relazioni ben note che possiamo rappresentare con lo schema:

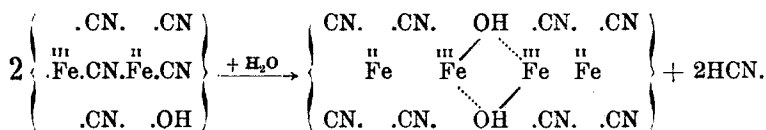
$$\overset{II}{Fe}(CN)_n\overset{II}{Fe} - \ominus \rightarrow \overset{II}{Fe}(CN)_n\overset{III}{Fe} - \ominus \rightarrow \overset{III}{Fe}(CN)_n\overset{III}{Fe} \;(^9)$$

(incoloro) (azzurro) (verde-bruno)

e che richiamano il comportamento di molte sostanze organiche colorate.

Nella loro nota su citata H. Reihlen e W. Zimmermann ammettono una struttura polinucleare analoga a quella da noi dedotta. Indicano per alcuni bleu di Prussia aggruppamenti del tipo:

$$\begin{matrix} . & .CN. & & .CN. & . \\ \overset{III}{Fe} & & \overset{II}{Fe} & & \overset{III}{Fe} \\ . & .CN. & & .CN. & . \end{matrix}$$

È probabile che in effetto alcuni bleu assumano tale struttura nelle loro forme più stabili, di definitiva trasformazione dei sali precipitati. Osserviamo a questo proposito che i bleu da noi ottenuti dai pentacianuri, di fresco precipitati, danno luogo per scissione con gli alcali a ioni pentacianidrici. Ciò non potrebbe verificarsi se avvenisse un'immediata distribuzione dei radicali —CN in aggruppamenti analoghi a quello indicato dai prendetti AA.

Abbiamo notato che i bleu pentacianuri lasciati a sè si trasformano lentamente a freddo, rapidamente a caldo, in altri sali bleu che per azione degli alcali non forniscono ioni pentacianidrici, ma soltanto esacianidrici. Probabilmente interviene un processo del tipo seguente:

$$2\left\{\begin{matrix} .CN. \quad .CN \\ .\overset{III}{Fe}.CN.\overset{II}{Fe}.CN \\ .CN. \quad .OH \end{matrix}\right\} \xrightarrow{+H_2O} \left\{\begin{matrix} CN. & .CN. & & OH & & .CN. & .CN \\ & \overset{II}{Fe} & \overset{III}{Fe} & & \overset{III}{Fe} & \overset{II}{Fe} & \\ CN. & .CN. & & OH & & .CN. & .CN \end{matrix}\right\} + 2HCN.$$

Si nota infatti perdita di acido cianidrico. Reazioni analoghe potrebbero verificarsi anche per alcuni bleu derivati dagli esacianuri.

Ci riserviamo di estendere le ricerche su gli argomenti trattati. Ma notiamo fin d'ora che la nostra interpretazione supera la vecchia

(9) L'aggruppamento $(CN)_n$ può corrispondere tanto a $(CN)_3$ come a $(CN)_2$.

discussione se i bleu siano ferro o ferricianuri ([10]). Il ferro ferrico risulta, in mezzo alcalino per lo meno, più labilmente legato di quello ferroso ai gruppi —CN, ma i legami fra questi gruppi e gli atomi del metallo nei due gradi di valenza sono della stessa natura e nei bleu non può sussistere l'ione ferro o ferricianidrico ([11]).

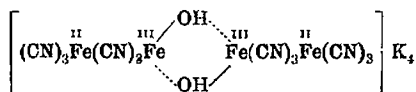
Milano. — Istituto Chimico della R. Università.

CAMBI L. e SZEGÖ L. — Studi spettrografici sui cianuri complessi del ferro. - Nota I.

Nel corso di indagini da noi intraprese sulle reazioni fotochimiche dei cianuri complessi del ferro, sono state notate le caratteristiche interessanti degli spettri d'assorbimento di alcuni pentacianuri, che ci hanno indotto ad estendere all'intera serie di questi composti le misure che comunichiamo.

Usammo uno spettrografo Hilger E_2 ad ottica di quarzo ed un fotometro a settori rotanti, pure a prismi di quarzo della stessa ditta. Diversi AA. hanno criticato questo metodo di misura ([1]), basandosi sul fatto che la legge di Talbot non vale per pose fotografiche ripetute di breve durata (l'annerimento della lastra fotografica è inferiore a quello dato da una posa sola della stessa durata complessiva). Esperienze recenti con il fotometro a settori hanno dimostrato però che le deviazioni dovute a tale effetto non sorpassano i limiti d'errore dei metodi spettrofotometrici in genere ([2]). Noi abbiamo confermato tale risultato confron-

([10]) Vedi *K. A. Hoffman*, loc. cit., 624; *Fr. Ephraim*, Anorg. Chemie, 238 (1923).
([11]) Con la struttura polinucleare si può chiarire anche la costituzione del violetto d Williamson derivato per ossidazione dal leuco-sale ferroso corrispondente

$$\left[(CN)_3\overset{II}{Fe}(CN)_2\overset{III}{Fe} \begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix} \overset{III}{Fe}(CN)_3\overset{II}{Fe}(CN)_3 \right] K_4$$

(*Hoffmann, Heine Höchtlen*, Ann., 3, 337 (1904).

([1]) *Weber*, Annal. d. Phys., 45, 801 (1914); *Schwarzschild*, Astrophys. Journal, 11, 91 (1900). ([2]) *Roessler*, Ber., 59, 2606 (1926).

tando i valori ottenuti da Halban e Siedentopf col metodo fotoelettrico [3] e quelli da noi determinati col fotometro a settori per l'azobenzolo in soluzione alcoolica.

La scala del nostro fotometro dava la serie degli spettrogrammi per i valori di log $\frac{I_0}{I}$ da 0 ad 1,5 con intervalli di 0,1 [4]. Il tubo a pareti di quarzo contenente le soluzioni aveva la lunghezza costante di 1 cm. Le concentrazioni per ciascun sale venivano scelte con una serie di spettrogrammi preliminari. Come fonte luminosa impiegammo l'arco con elettrodi di ferro alimentato con corrente continua a 220 Volts.

I sali vennero da noi preparati con i metodi di K. A. Hofmann e della loro purezza ci assicurammo con l'analisi. Preparammo le soluzioni con acqua di conducibilità scevra d'aria.

I. *Ferropentacianuri.* — Le nostre ricerche riguardano i sali seguenti in cui i valori dei coefficienti ε vennero dedotti impiegando le soluzioni alle concentrazioni indicate:

1. $K_4[Fe(CN)_6]$ $^M/_{100}$ e $^M/_{1000}$
2. $Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$ $^M/_{250}$ e $^M/_{1000}$
3. $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ $^M/_{250}$
4. $Na_4[Fe(CN)_5NO_2]$ $^M/_{200}$ e $^M/_{2000}$
5. $Na_4[Fe(CN)_5AsO_2]$ $^M/_{125}$
6. $Na_5[Fe(CN)_6SO_3]$ $^M/_{500}$.

I risultati sono riportati nella Tab. I e nei diagrammi della fig. 1. I coefficienti del ferroesacianuro, già determinati da altri autori [5] vennero da noi nuovamente misurati per confronto.

Per il ferroacquopentacianuro, che interessava anche per ricerche che esporremo in seguito, abbiamo indagato l'influenza dell'alcalinità delle soluzioni. I diagrammi della fig. 2 riportano i dati delle miscele seguenti:

1. $Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$ 0,002 Mol.
2. » » in NaOH $^1/_N$
3. » » » NaOH $^{10}/_N$
4. » » » HCl $^N/_{1000}$
5. » » » HCl $^N/_{166 \cdot 7}$.

[3] Z. phys. Chem., **100**, 208 (1922). [4] Per ogni serie di fotogrammi, per ciascun sale, eseguimmo due fotografie estreme fuori serie con l'arco a rame per tarare la scala delle lunghezze d'onda che pure veniva fotografata. (Vedasi i fotogrammi allegati alla seguente Nota II). [5] *Jones* e *Strong*, Phys. Zeitschr., **10**, 499; *Piutti*, Ber., **45**, 1830 (1912); *Getman*, Journ. phys. chem., **25**, 147 (1920).

TABELLA 1.

$K_4[Fe(CN)_6]$ M/100 e M/2000		$Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$ M/250 e M/1000		$Na_3[Fe(CN)_5NO_2]$ M/200 e M/2000	
m μ	log ε	m μ	log ε	m μ	log ε
376	1.000	475	1.381	465	1.301
350	2.080	450	2.028	450	1.864
300	2.376	400	2.519 (mass.)	405	2.507 (mass.)
250	3.400	350	2.482	400	2.500
		332	2.477 (min.)	350	2.266
		300	2.576	317	1.904 (min.)
		275	2.792	300	2.410
				250	3.316

$Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ M/250		$Na_5[Fe(CN)_5SO_3]$ M/500		$Na_4[Fe(CN)_5AsO_2]$ M/125	
m μ	log ε	m μ	log ε	m μ	log ε
490	1.398	500	2.000	495	1.097
450	2.286	450	2.286	450	1.296
400	2.592	400	2.424	400	1.752
387	2.601 (mass.)	350	2.512	357	2.205 (mass.)
350	2.464	300	2.768	350	2.199
326	2.351 (min.)	250	3.574	312	2.085 (min.)
300	2.724			300	2.106
250	3.568			257	3.176

I diagrammi possono distinguersi in tre tipi: 1) acquocianuro, ammoniacocianuro, nitritocianuro, arsenitocianuro; 2) solfitocianuro; 3) ferroesacianuro.

Le deduzioni sulla struttura dei corpi in soluzione, e particolarmente dei sali complessi, dagli spettri d'assorbimento, debbono essere sempre caute; pure in questo caso le analogie salienti che si notano inducono ad ammettere che, con molta probabilità, nei primi quattro sali si abbia la manifestazione dell'aggruppamento $(CN)_5\overset{II}{F}e-$.

Il massimo caratteristico a circa 400 mμ, per valori di ε vicini fra loro è dato da quei ferropentacianuri con l'aggruppamento predetto meno stabilmente combinato al radicale od alla molecola eterogenea. Infatti sono noti il carattere non saturo del ferroacquopentacianuro, la dissociabilità dell'ammoniacocianuro e la facile decomposizione del nitritocianuro.

Per contro l'arsenitocianuro, pur avendo uno spettro d'assorbimento analogo, differisce per la posizione del massimo che risulta a 270 mμ circa con valore di ε alquanto minore. Ma questo sale si distingue dai precedenti per la sua maggiore stabilità e per le reazioni con i sali

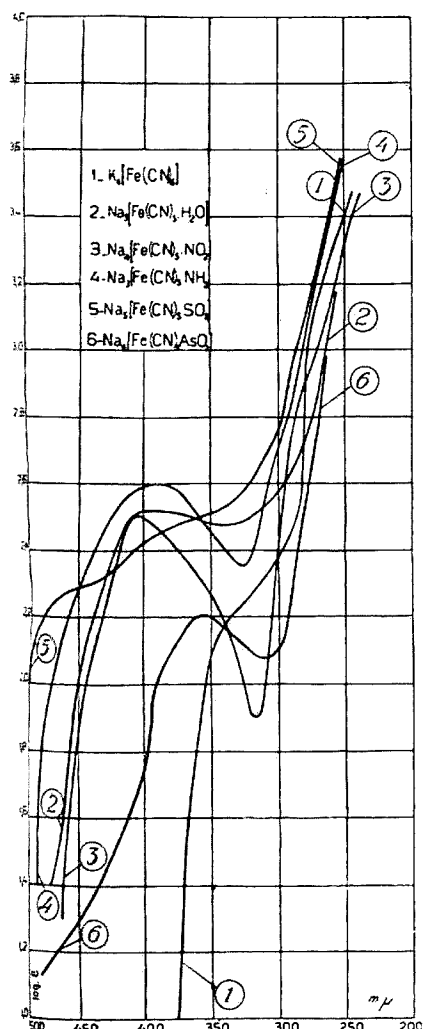



Fig. 1.

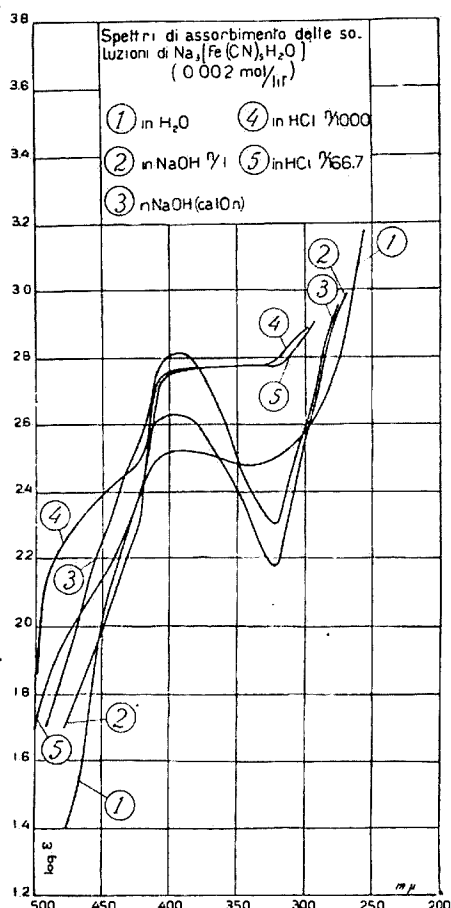



Fig. 2.

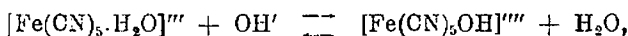
ferrici. La curva d'assorbimento sente evidentemente queste variazioni dell'intima costituzione.

Abbiamo già notato che il ferrosolfitopentacianuro mostra un diagramma assai diverso dagli altri ferropentacianuri. Esso è il termine

più stabile della serie, si forma per azione del solfito da tutti i sali su ricordati. Tale spiccata affinità del residuo solforoso per il gruppo ferropentacianidrico altera, o maschera profondamente, il comportamento del complesso verso la luce.

Questa nostra discussione è avvalorata dal fatto che lo spettro d'assorbimento dei ferroesacianuri, che hanno il massimo grado di stabilità assume una semplicità caratteristica e non manifesta analogie con i ferropentacianuri. Aggiungiamo che il ferroesacianuro e il ferriesacianuro non presentano alcuna deformazione della curva d'assorbimento in presenza di alcali come abbiamo osservato.

L'azione degli alcali è invece spiccata sul ferroacquopentacianuro. Il colore delle soluzioni del sale passa dal giallo bruno al giallo verde brillante rendendole alcaline. L'andamento dei diagrammi della fig. 2, mette in evidenza tale effetto. Il comportamento chimico del prussiato, in soluzioni contenenti alcali, aveva già fatto supporre la presenza dell'equilibrio (6)

$$[Fe(CN)_5.H_2O]''' + OH' \rightleftarrows [Fe(CN)_5OH]'''' + H_2O,$$

che con ogni probabilità interviene nelle variazioni da noi notate degli spettri d'assorbimento.

In ambiente acido le curve si deformano notevolmente: è noto che il ferroacquociauuro si decompone in parte generando bleu di Prussia solubile, che evidentemente altera i valori di ε.

Abbiamo sperimentato anche con soluzioni di ammoniacocianuri contenenti eccesso di ammoniaca, ma non risultarono influenze sensibili. Delle azioni dell'alcali sul nitritocianuro ci occuperemo in una nota seguente.

II. *Ferripentacianuri.* — I ferripentacianuri vennero indagati in soluzione alle concentrazioni seguenti:

1. $NaK_2[Fe(CN)_5NO_2]$ $^M/_{250}$; $^M/_{500}$; $^M/_{1000}$
2. $Na_2[Fe(CN)_5H_2O]$ $^M/_{500}$; $^M/_{1000}$
3. $Na_2[Fe(CN)_5NH_3]$ $^M/_{500}$
4. $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ $^M/_{100}$; $^M/_{500}$; $^M/_{2000}$
5. $K_3[Fe(CN)_6]$ $^M/_{1000}$.

Per confronto abbiamo determinato i coefficienti d'assorbimento del ferriesacianuro; il loro diagramma conferma in massima le osservazioni di altri autori (7).

(6) *Cambi L.*, Rend. Accad. Lincei, 23, 814 (1914). (7) Loc. cit.

L'insiene dei dati è riportato nella Tab. II e nei diagrammi della figura 3.

TABELLA II.

$K_3[Fe(CN)_6]$ M/1000		$NaK_2[Fe(CN)_5NO_2]$ M/250 M/500 M/1000		$Na_2[Fe(CN)_5H_2O]$ M/500 M/1000	
m μ	log ε	m μ	log ε	m μ	log ε
461	1.698	638	1.875	614	2.301
450	2.176	600	2.092	565	2.398 (mass.)
412	2.808 (mass.)	548	2.240 (mass.)	500	2.100
375	2.440	495	2.084 (min.)	443	2.000 (min.)
358	2.012 (min.)	450	2.212	400	2.516
325	2.756	400	2.542	350	2.674
303	3.108 (mass.)	350	2.772	300	2.788
272	2.764 (min.)	300	3.036	262	3.100
261	2.992 (mass.)	250	3.280		
244	2.648 (min.)				
233	2.900				

$Na_2[Fe(CN)_5NO]$ M/100 M/500 M/2000		$Na_2[Fe(CN)_5NH_3]$ M/5000	
m μ	log ε	m μ	log ε
342	1.000	422	1.698
325	1.780	400	2.740
300	2.332	381	2.778 (mass.)
275	3.000	350	2.660
250	3.272	333	2.602 (min.)
		298	2.845 (mass.)
		275	2.813 (min.)
		250	2.920

I ferripentacianuri sono fra loro notevolmente diversi per caratteri chimici e per colore. Era perciò da attendersi che l'andamento dei diagrammi d'assorbimento non svelasse alcuna relazione semplice fra loro, se si toglie una lontana analogia tra ferriammoniacopentacianuro e ferriesacianuro.

Il nitroprussiato si differenzia nettamente dagli altri ferricianuri; ha uno spettro d'assorbimento semplice con valori di ε rapidamente crescenti da 340 a 250 mμ, che richiama quello del ferroesacianuro.

Uno di noi (Cambi L.) ha già osservato [8] che il comportamento chimico del nitroprussiato si distacca da quello dei ferricianuri. In am-

[8] *Cambi L.* e *Clerici A.*, Rend. Accad. Lincei, 5, serie VI, 83 (1927).

biente acido il complesso nitroprussico ha una stabilità caratteristica verso alcuni riducenti. Negli altri ferripentacianuri si nota invece la

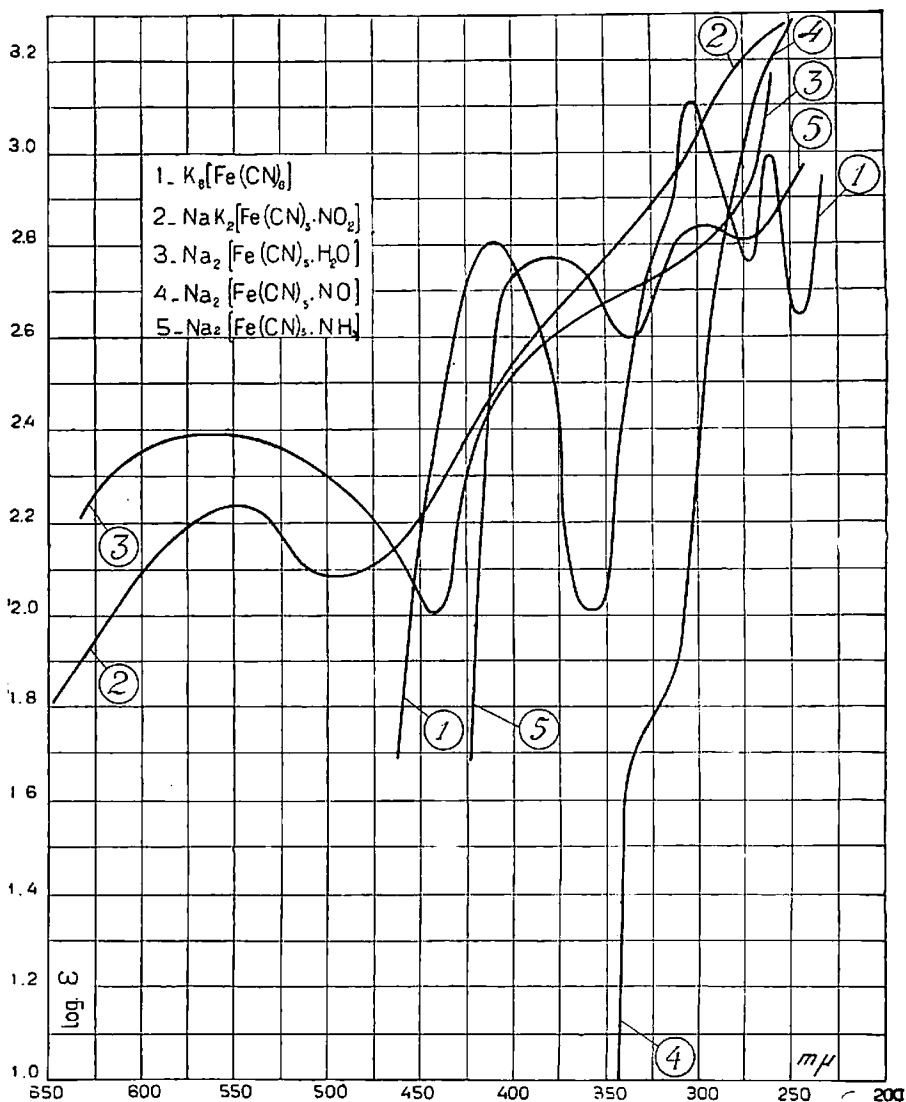



Fig. 3.

grande tendenza del ferro a ridursi a ferroso e inoltre, nel ferricianuro e nel ferriacquopentacianuro, una relativa facilità a cedere i gruppi —CN. Questi fatti portano una nuova conferma all'ipotesi di un intimo

legame esistente fra il ferro del complesso e l'atomo d'azoto del gruppo NO.

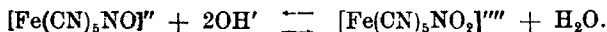
A questo proposito dobbiamo accennare ai caratteri del nitro-gruppo dei due nitritopentacianuri ioni. E' stata già osservata la diversità di comportamento dei due ioni, nella formazione di bleu ferrosoferrici, rispetto a quello delle altre coppie di pentacianuri. Il ferrisale si riduce inoltre facilmente a nitroprussiato [9]. E' probabile che questi due ioni contengano il residuo dell'acido nitroso rispettivamente in forma isomera: il sale ferrico in forma di nitrogruppo $—NO_2$, quello ferroso come —O.NO, analogamente a quanto si osserva nei sali isomeri di cobaltinitropentammina e di alcune cobaltidinitrotetrammine.

Noteremo chiudendo che siamo lontani dal possedere un quadro sistematico degli spettri d'assorbimento delle soluzioni dei sali complessi, per quanto molti di essi siano stati oggetto di indagini del genere, e che non è possibile trarre deduzioni generali. Ma i dati che noi esponiamo, per i ferripentacianuri e per alcuni ferropentacianuri, costituiscono un caso tipico, in cui gli spettri d'assorbimento mettono in evidenza profonde divergenze nelle manifestazioni dell'affinità in seno a ioni complessi, nonostante le formali analogie basate sulla teoria della coordinazione.

Milano. — Istituto Chimico della R. Università.

CAMBI L. e SZEGÖ L. - **Studi spettrografici sui cianuri complessi del ferro. La reazione fra nitroprussiato ed alcali. - Nota II.**

Il ferronitritopentacianuro ed il nitroprussiato sono fra loro collegati, come è noto, dalla reazione reversibile:

$$[Fe(CN)_5NO]'' + 2OH' \rightleftarrows [Fe(CN)_5NO_2]'''' + H_2O.$$

E' noto altresì che alcune reazioni del nitroprussiato si manifestano anche nelle soluzioni del nitritocianuro stechiometricamente neutre, mentre scompaiono con eccesso d'alcali. Si deve cioè ammettere che lo

[9] Loc. cit., 81.

equilibrio in parola sia alquanto spostato verso sinistra nelle soluzioni del sale $Na_3[Fe(CN)_5NO_2]$ predetto [1].

L'azione degli alcali sul nitroprussiato interessava per tutte le reazioni cui questo sale partecipa in ambiente alcalino. Noi ci proponemmo di definire l'equilibrio cui dà luogo con lo studio degli spettri d'assorbimento.

Nella nota precedente abbiamo riportato i valori di log ε del nitroprussiato e del nitritocianuro. I coefficienti ε mostrano un andamento affatto caratteristico, rispettivamente per i due sali: essi hanno in comune l'assorbimento fondamentale da 310 a 250 mμ, ma il nitritocianuro mostra inoltre una banda d'assorbimento con il massimo molto accentuato a 405 mμ, a differenza del nitroprussiato che in questa regione è quasi completamente trasparente. Aggiungendo alcali in concentrazioni crescenti il massimo d'assorbimento si sposta fino a raggiungiungere un valore limite $\log \frac{I_0}{I} = 1{,}3$ (conc. nitroprussiato = 0,0008 mol/lit.) praticamente ragggiunto, nella concentrazione da noi sperimentata, col rapporto 1 mol. nitroprussiato : 500 NaOH.

Per il calcolo dello stato d'equilibrio ci siamo basati sulle determinazioni $\left(\log, \frac{I_0}{I}\right)$, riportate nella Tab. I, eseguite a 15° con lo stesso dispositivo descritto nella nostra Nota precedente. Alleghiamo la tavola II che riporta tre dei nostri fotogrammi a maggiore illustrazione delle nostre esperienze.

I coefficienti ε riferentisi ai diagrammi della fig. 1, sono stati dedotti dai valori predetti:

$$\varepsilon = \frac{1}{c.d} \log \frac{I_0}{I}\,; \; c = 0{,}0008 \text{ mol./lit.}; \; d = 1 \text{ cm.}$$

Come risulta dallo stesso diagramma ad alta alcalinità, in NaOH 10n, il massimo del coefficiente d'estinzione a 405 mμ si eleva oltre il valore limite predetto. Ma per l'applicazione della legge di massa non potevamo certo estenderci a queste concentrazioni in cui, inoltre, non erano da escludersi trasformazioni chimiche oltre quella considerata.

[1] Non tutti gli AA. hanno compreso l'intervento dell'equilibrio in parola e taluni confusero le reazioni del nitroprussiato con quelle del nitritocianuro. (Vedasi *Ungarelli A.*, questa Gazzetta, **55**, 118 (1925); *Tarugi N.*, Annali Chim. Appl., **16**, 407 (1926).

Per contro la costanza del massimo entro i rapporti su indicati fra alcali e nitroprussiato giustificava i calcoli che riassumiamo.

Poteva avanzarsi il dubbio di una dissociazione sensibile del nitritocianuro con formazione dell'idroxosale $Na_3[Fe(CN)_5OH]$, ma a parte le reazioni caratteristiche delle soluzioni di nitritocianuro, il massimo di queste si manifesta con valori del coefficiente d'estinzione assai più elevati che non per quelle alcaline di acquocianuro [2].

In base alla legge di Beer, data la concentrazione costante complessiva dei due prussiati, abbiamo assunto $\log \frac{I_0}{I}$, per 405 $m\eta$, come proporzionale alla concentrazione del nitritoferrocianuro presente all'equilibrio, riferendo il valore $\log \frac{I_0}{I} = 1,3$ alla trasformazione completa del nitroprussiato nel sale in parola. Dalle concentrazioni risultanti deducemmo quella dell'alcali libero, che trasformammo nelle attività corrispondenti, tenendo conto dei coefficienti noti per quest'alcali [3].

Per il calcolo della costante, dato l'errore d'osservazione del nostro metodo, procedemmo per via grafica in base ai valori riportati, nelle tre ultime colonne della tabella. Dalle equazioni

$$K_e = \frac{[\text{Nitrop.}]a^2_{OH'}}{[\text{Nitric.}]};$$

$$\frac{K_e}{a^2_{OH'}} = (1,3 \pm 0,05)\frac{1}{\log\frac{I_0}{I} \pm 0,05} - 1$$

abbiamo dedotto i valori estremi entro cui sono compresi quelli possibili della costante a 15° e precisamente $K_e = (1,353 \pm 0,025).10^{-4}$.

Abbiamo già indicato nella nota precedente che gli intervalli fra due misure dei valori di $\log \frac{I_0}{I}$ sono di 0,1 e che l'errore di osservazione possibile è dunque di $\pm$ 0,05.

L'equazione su riportata, come è ovvio, corrisponde ad una retta per $x = 1/a^2_{OH}$, $y = 1/\log \frac{I_0}{I}$.

(2) **Vedasi *Cambi L.* e *Szegö L.*, questa Gazzetta. Nota 1.** (3) ***H. S. Harned*, J. Am. Chem. Soc., 47, 676 (1925). Abbiamo assunto tale attività, trascurando l'influenza degli anioni del nitroprussiato e del nitritocianuro ed sumendo in via approssimativa la loro attività eguale ad 1.**

Le cifre entro parentesi riportate nella tavola I corrispondono alle coordinate delle due rette estreme da cui abbiamo dedotto il valore indicato della costante K_c.

Dalla costante si calcola che nella soluzione 0,1 mol. il ferronitritocianuro, stechiometricamente neutro, sarebbe dissociato in nitroprussiato per il 13,2 %.

Ci siamo limitati ad una sola serie di misure, non avendosi, almeno per ora, la possibilità di risalire ai valori esatti dell'attività degli ioni che partecipano all'equilibrio, particolarmente a più alte concentrazioni. Le nostre determinazioni dimostrano comunque la reale esistenza dello equilibrio discusso. Il valore approssimato ottenuto per la costante a 15° è in accordo con il comportamento chimico delle soluzioni che si ottengono facendo reagire gli alcali sul nitroprussiato.

TAVOLA I.

$Na_2[Fe(CN)_5NO]$ concentrazione iniziale = 0.0008 mol/lit.
Temp. 15°.

Conc. NaOH iniziale	$\log \frac{I_0}{I}$ (λ = 405 m μ) osservato	Conc. NaOH non combinato calcolato	Coeff. d'attiv. $\gamma_{HO'}$	$\frac{1}{a^2_{HO'}}$	$\log \frac{I_0}{I} + 0.05$	$\log \frac{I_0}{I} - 0.05$
0.800 n	1.3	0.798 n	0.680	3.398	0.741	0.800
0.400	1.3	0.398	0.700	[12.874]	0.741	[0.800]
0.080	1.2	0.079	0.793	(257.6)	(0.800)	0.870
0.040	1.1	0.039	0.841	952.6	0.870	0.952
0.016	0.7	0.015	0.895	(5487)	(1.334)	1.539
0.012	0.6	0.011	0.915	[9426]	1.539	[1.819]

$$K_c = \frac{[\text{Nitrop.}] \cdot a^2_{OH'}}{[\text{Nitric.}]} = (1.353 \pm 0.025) \cdot 10^{-4}$$

CAMBI e SZEGÖ. - Studi spettrografici sui cianuri del ferro (Nota II).

Spettri di assorbimento delle soluzioni di nitroprussiato di sodio (0,0008 mol./lit.) in soda di varie concentrazioni:

1. NaOH 0,012 mol./lit.	4. NaOH 0,080 mol./lit.	7. NaOH conc (ca. 10 mol./lit.)
2. NaOH 0,016 »	5. NaOH 0,400 »	8. Nitroprussiato in H_2O
3. NaOH 0,040 »	6. NaOH 0,800 »	

Milano. — Istituto Chimico della R. Università.

BANCHI G. — Sul potere rifrangente e dispersivo della santonina e di alcuni suoi isomeri e derivati. - Nota I. Santonina, parasantonide e metasantonina α e β.

È noto che lo studio delle proprietà fisiche delle combinazioni chimiche in relazione alla loro costituzione, studio che rappresentò la parte principale dell'antica Chimica fisica non dètte risultati molto soddisfacenti. Da un lato fu causa di ciò il fatto che era appena all'inizio lo studio della costituzione dei composti organici, sui quali principalmente si sperimentava, dall'altro il volere ad ogni costo trovare delle leggi generali. Si cominciò ad ottenere dei risultati migliori quando, progredita notevolmente la Chimica organica, ci si contentò di stabilire delle regolarità valevoli per determinate serie o gruppi di sostanze: lo studio di queste regolarità, come tra poco diremo, è stato ed è assai fruttuoso ed ha permesso in molti casi di stabilire in Chimica organica delle formule di struttura alle quali in base a criteri puramente chimici non era possibile di giungere.

È poi da mettere in rilievo che i recenti progressi fatti in relazione alla costituzione elettronica degli atomi, all'indagine diretta con i raggi Röntgen della costituzione delle molecole, mettono sotto un altro punto di vista ben più importante quel capitolo della Chimica fisica che riguarda le relazioni fra le proprietà fisiche e la costituzione chimica delle sostanze, cosicchè sembrerebbe giunto il momento di nuove e profonde ricerche delle varie proprietà e costanti fisiche, il cui studio alla sua volta è tanto progredito al lume delle teorie elettroniche: sono ricerche che promettono ottimi risultati. Si è già iniziato tale studio e, per esempio, per il potere rifrangente degli elettroliti per opera specialmente del Fajans, si è giunti a risultati e conclusioni assai importanti.

Ma lasciando da parte queste considerazioni generali vengo allo scopo della mia nota.

Uno studio delle proprietà fisiche delle sostanze, specialmente organiche, che ha più progredito in questi tempi recenti è quello del potere rifrangente.

Il largo materiale di cui si dispone, i metodi d'indagine abbastanza accessibili, hanno fatto sì che, realmente, se non si è giunti a delle leggi generali, si sono però accertate delle regolarità che permettono alla loro volta di decidere in molti casi su formule di costituzione non accessi-

bili in modo sicuro a indagini puramente chimiche, come anche su varie questioni di isomeria di tautomeria e via dicendo.

Io ho cercato di applicare i vecchi ed i nuovi criteri sulla variazione del potere rifrangente e dispersivo delle sostanze organiche alla indagine di alcuni problemi strutturali, riguardante una sostanza molto importante in sè e importante per noi Italiani, la santonina, che fu poi l'oggetto degli studi del nostro sommo Cannizzaro nell'ultimo periodo della sua vita scientifica, e sulla struttura della quale, ma specialmente su quella dei suoi isomeri e derivati, sono ancora molti punti da chiarire.

* * *

Sul potere rifrangente esistono numerosissime memorie di cui sarebbe impossibile elencare quì anche soltanto le più importanti: mi limiterò a ricordare che quelli che più si occuparono e diedero un impulso a tali studi furono il Gladstone, il Landolt, il Nasini, il Brühl, l'Eykman e, più recentemente, von Auwers ed Eisenlohr.

Sull'argomento esistono anche alcune monografie abbastanza complete. Lasciando da parte quelle pubblicate nel secolo scorso, fra le relativamente recenti, una delle più importanti è quella del Nasini (1), stampata nel 1906: in essa però non vi è ancora trattata tutta la parte nuova della rifrattometria, cioè specialmente tutto ciò che si riferisce a quelli che, con nome moderno, sono chiamati elementi perturbatori.

L'opera più completa, nella rifrattometria è dovuta però ad Eisenlohr (2). In essa viene riassunto abbastanza ampiamente tutto ciò che da altri, ma principalmente dall'autore stesso e dall'Auwers era stato fatto sino a quell'epoca sul potere rifrangente. Del resto d'allora in poi, se è vero che si sono pubblicate numerosissime memorie riguardanti determinazioni di potere rifrangente delle più svariate sostanze organiche, d'altra parte non si sono però trovate altre regolarità importanti oltre quelle che sono già trattate nell'opera surricordata: se mai tutti i lavori successivi non hanno fatto altro che confermare tutto ciò ch'era stato stabilito o intravisto fino a quel tempo. Il libro dell'Eisenlohr rimane dunque anche oggi, dopo 15 anni dalla sua pubblicazione, il lavoro più esteso e più importante sulla spettrochimica.

(1) *Nasini:* Sul potere rifrangente. Nuova Enciclopedia di Chimica. Vol. I, p. 137.
(2) *Eisenlohr:* Spektrochemie organischer Verbindungen. Verlag von Ferdinand Enke. Stuttgart, 1912.

La pubblicazione riassuntiva più moderna, per quanto di assai minor mole e importanza dell'ultima ricordata, è quella fatta sotto forma di conferenza dal Cornubert nel 1921: essa è in buona parte un riassunto del libro dell'Eisenlohr, salvo per alcuni argomenti speciali in cui l'Autore mette, giustamente, in evidenza i lavori di alcuni scienziati francesi non tenuti in debito conto dall'Autore tedesco.

* * *

Accennerò adesso brevemente quali siano le nuove regolarità che si mettono a profitto nello studio rifrattometrico delle sostanze organiche.

È noto che per potere rifrangente specifico e per potere rifrangente molecolare s'intendono, rispettivamente le espressioni

$$\frac{n-1}{d} \quad e \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{d}$$

$$P\,\frac{n-1}{d} \quad e \quad P\,\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{d}$$

in cui " n „ " d „ e " P „ rappresentano l'indice di rifrazione, la densità e il peso molecolare della sostanza. E analogamente per la dispersione molecolare si ha (riferendosi alle righe α e γ dell'idrogeno):

$$P\,\frac{n_{H_\gamma}-1}{d} - P\,\frac{n_{H_\alpha}-1}{d} \quad e \quad P\,\frac{n^2_{H_\gamma}-1}{n^2_{H_\gamma}+2}\,\frac{1}{d} - P\,\frac{n^2_{H_\alpha}-1}{n^2_{H_\alpha}+2}\cdot\frac{1}{d}$$

E' noto anche che, in un primo tempo, si ammise che il potere rifrangente molecolare fosse uguale alla somma delle rifrazioni atomiche degli elementi che costituiscono la molecola. In seguito si vide però che la rifrazione molecolare non era semplicemente una proprietà additiva ma, in un certo senso, anche costitutiva, cioè avevano influenza su di essa non soltanto il numero degli atomi dei vari elementi che entravano nella molecola, ma anche il modo con cui questi atomi si trovavano legati fra di loro: alcuni elementi venivano così ad avere diverse rifrazioni atomiche, come pure un contributo fisso alla rifrazione molecolare si ammise che portassero il doppio e il triplo legame. Ma anche coll'introduzione di queste costanti costitutive nella formula di addizione, in molti casi fu osservato che i valori calcolati mediante essa

non concordavano con quelli trovati sperimentalmente. Questo fatto diede origine a molte discussioni ed a molte ricerche le quali condussero ad individuare quei gruppi e quei modi di combinazione che influenzavano la rifrazione e la dispersione molecolare: ad essi fu dato il nome di « elementi perturbatori » e s'introdusse, di conseguenza, il concetto di esaltazione molecolare e specifica della rifrazione e della dispersione molecolare.

S'intende per esaltazione molecolare della rifrazione:

$$EM = a - a_1$$

in cui "a„ è il valore della rifrazione molecolare trovato ed "a_1„ è quello calcolato mediante la formula di addizione.

L'esaltazione specifica (riferita cioè ad un peso molecolare ipotetico di 100) è data:

$$E\Sigma = EM \cdot \frac{100}{P}$$

Per esaltazione molecolare della dispersione, si ha un'espressione analoga alle precedenti:

$$EM_{\gamma-\alpha} = (c-b) - (c'-b')$$

in cui (sempre riferendosi alle righe "γ„ ed "α„ dell'idrogeno) "c„ e "b„ sono le rifrazioni molecolari trovate per le due righe e "c'„ e "b'„ quelle calcolate.

Per esaltazione specifica della dispersione s'intende invece l'espressione

$$E\Sigma_{\gamma-\alpha} = \frac{(c-b) - (c'-b')}{c'-b'} \%$$

Ricorderò che l'elemento perturbatore più importante, quello cioè che dà un'esaltazione sia della rifrazione che della dispersione assai notevole, è dato dalla presenza nella molecola dei sistemi coniugati. Questo fatto fu stabilito per la prima volta dal Nasini ([3]) che introdusse per il primo il concetto e il nome d'esaltazione e fu in seguito confermato dall'Eykman e più ancora dal Brühl.

([3]) **Rend. Acc. Lincei, vol. I, serie 4, 1885.**

Ci sono vari tipi di coniugazione: la più semplice e la più frequente è quella che avviene tra due doppi legami che legano soltanto atomi di carbonio, ma sono anche numerose le coniugazioni fra doppi legami che legano anche altri elementi (O, S, N ecc.): inoltre, poichè è stato trovato che sono da considerarsi come elementi perturbatori anche gli atomi incompletamente saturi, alcuni cicli chiusi ed i doppi legami semiciclici; e, potendo questi coniugarsi tra di loro o con dei doppi legami si capisce come i sistemi coniugati possano essere dei tipi più svariati e trovarsi nelle molecole organiche assai frequentemente.

Ricorderò anche che le coniugazioni possono agire le une sulle altre e si hanno così le coniugazioni accumulate e le coniugazioni incrociate: per le prime si ha un'esaltazione della rifrazione e della dispersione circa tripla di quella di un'esaltazione semplice, per le seconde invece si ha un piccolo cambiamento di valore.

Si sono inoltre trovati dei sistemi coniugati neutri come il benzene [4] e il ciclooctotetraene [5] e infine dei sistemi coniugati addirittura depressivi, che cioè abbassano la rifrazione molecolare. Questo fatto fu segnalato per la prima volta da Nasini e Scala [6] a proposito del tiofene e fu riconfermato sempre dal Nasini e dal Carrara [7] in altri composti eterociclici: in essi osservarono anche che, sparendo i doppi legami, i valori della rifrazione molecolare tendono a ritornare normali. Quest'ultimo fatto fu riconfermato da Anderlini [8] a proposito delle anidridi succinica e maleica. In questo lavoro sembrerebbe anche dimostrato che il saldarsi di un nucleo eterociclico saturo ad un nucleo benzenico possa essere causa di una notevole esaltazione sia del potere rifrangente che di quello dispersivo.

Alcune altre particolarità di struttura che influenzano la rifrazione molecolare le richiamerò discutendo i risultati delle mie esperienze.

* * *

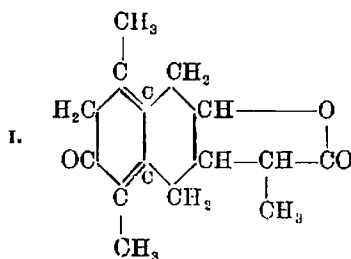
Sul gruppo della santonina abbiamo un'estesa e completa monografia del Francesconi [9], al quale si devono anche molte e interessanti memorie sullo stesso argomento: in essa dopo un'introduzione storica, viene esposto come si arrivò alla formula di costituzione della santo-

(4) *Brühl*, Ber., **40**, 878 (1907). (5) *Wilstaetter* e *Waser*, Ber., **44**, 3243 (1911).
(6) Rend. Acc. Lincei, **1**, 617 (1886). (7) Atti R. Istituto Veneto, **5**, serie (1893-94).
(8) Questa Gazzetta, **30**, parte I (1895). (9) Società Italiana delle Scienze, **13**, Serie III, p. 79.

nina e di alcuni suoi derivati: segue infine la parte descrittiva e spementale in cui, per ogni composto, oltre il modo di preparazione ed il comportamento chimico, vengono anche riportate numerose costanti fisiche. Vi è inoltre un lavoro riassuntivo di E. Vedekind [10] apparso quasi contemporaneamente a quello di Francesconi.

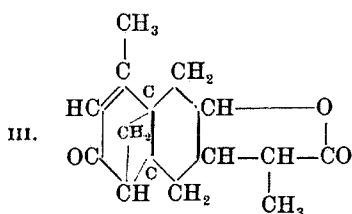
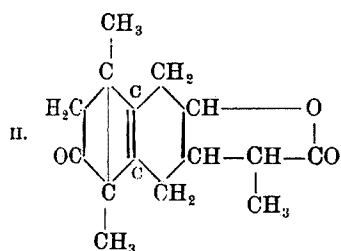
Farò adesso un accenno a quali siano le formule che sono state proposte per la santonina e per la metasantonina.

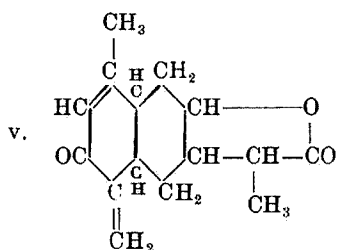
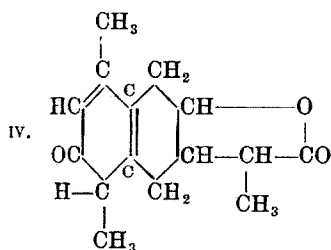
Come è noto gli studi sulla costituzione della santonina iniziati dall'Heldt, dallo Schmidt, dal Berthelot e dal Saint-Martin, non avevano approdato a nulla di sicuro fino a che non ne intraprese lo studio il Cannizzaro. Egli, in collaborazione col Sestini e col Carnelutti, studiando i prodotti di decomposizione de'l'acido santonoso, facilmente ottenibile dalla santonina, e le reazioni caratteristiche di quest'ultima, arrivò a stabilirne la prima formula di costituzione, nella quale però rimaneva ancora incerta la posizione del carbonile e del metilene adiacente. Questa incertezza fu tolta poco dopo mediante le indagini dello stesso Cannizzaro e di P. Gucci sulla costituzione degli acidi fotosantonico e deidrofotosantonico; si arrivò così ad un'altra formula in cui la posizione dell'ossidrile alcoolico era ancora da determinarsi. Francesconi, riuscendo a fissarne la posizione nell'acido santoninico, potè darne così la formula definitiva (I):

```
          CH₃
          |
          C   CH₂
         / \\C/  \
     H₂C      |    CH———————O
I.    |       |    |        |
     OC       |    CH—CH—CO
         \ //C\  /    |
          C   CH₂     CH₃
          |
          CH₃
```

Invece di questa formula ne viene spesso usata un'altra (II) che non differisce sostanzialmente dalla I: essa spiegherebbe meglio la formazione dell'acido santonico dalla santonina, mentre spiegherebbe un po' meno bene la sua riduzione in tetraidronaftalina.

(10) Die Santoningruppe. Sonderausgabe a. a. Samml. chem. u. chem. techn. Vorträge. F. B. Ahrens.

Angeli e L. Marino studiando i prodotti di decomposizione dell'acido santoninico proposero la formula III:

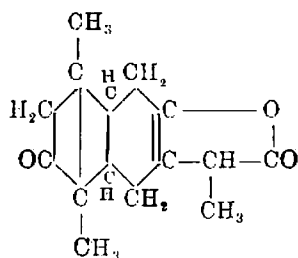
```
        CH3                                  CH3
         |                                    |
         C   CH2                              C   CH2
     H2C/|\ C /\                          HC//\ C /\
II.     |  |  ||    CH——————O       III.    |  CH2|  CH——————O
      OC|  |  ||    |       |             OC|  |  |  |       |
         \ |/C \  CH—CH—CO                 \ | /C \ CH—CH—CO
          C    CH2    |                     CH    CH2    |
          |          CH3                                CH3
         CH3
```

Sono ancora da considerarsi due formule di costituzione: la prima (IV) dovuta a Bargellini, la seconda (V) a Francesconi e Cusmano:

```
        CH3                                  CH3
         |                                    |
         C   CH2                              C  H CH2
     HC//\ C /\                           HC//\ C /\
IV.     |   ||  CH——————O          V.       |   |  CH——————O
      OC|   ||  |       |                 OC|   |  |       |
         \ /C \ CH—CH—CO                   \ /C \ CH—CH—CO
       H—C    CH2   |                       C H   CH2   |
          |        CH3                      ||         CH3
         CH3                               CH2
```

La formula però che oggi è generalmente adottata, è sempre quella di Cannizzaro-Francesconi la quale meglio di tutte rende ragione del comportamento chimico della santonina.

* * *

La formula di costituzione della metasantonina fu stabilita da Francesconi dopo numerose ricerche sull'acido santonico di cui la metasantonina è il lattone corrispondente. L'acido santonico a sua volta si origina per azione degli alcali sull'acido santoninico la di cui formula era conosciuta con esattezza; si ammette che gli alcali facciano spostare il doppio legame verso la catena laterale carbossilica, fra questa e l'ossidrile. Inoltre l'acido santonico dà con permanganato potassico in solu-

zione alcalina l'acido santorico nel quale è rimasto soltanto un nucleo tetragonale. Tenuto conto di tutte questi fatti la formula che si dà alla metasantonina è la seguente:

```
          CH3
          |
          C  H CH2
         /|\ C / \
     H2C/ | \ /   \C ——— O
       |  |  |    ||     |
     OC|  |  |    ||C—CH—CO
        \ | / C \ /   |
          C  H CH2    CH3
          |
          CH3
```

Della metasantonina se ne conoscono due isomeri: „ α „ e „ β „; il primo cristallizza in lunghi aghi flessibili, fusibili a 160°; il secondo cristallizza invece in prismi duri e fonde a 136°. In tutte le proprietà chimiche, queste due sostanze sono identiche: hanno anzi uguale anche il potere rotatorio.

* * *

Della parasantonide, invece, nulla di preciso ancora si sa sulla sua costituzione; fu preparata dal Cannizzaro ([11]) che non ne stabilì altro che la composizione centesimale e le relazioni cogli acidi santonico e parasantonico. In seguito Francesconi ([12]) ne indagò la costituzione, ma non diede però alcuna formula di struttura.

Essa è il lattone dell'acido parasantonico ed ha alcuni caratteri chimici completamente diversi dalla santonina e dalla metasantonina; dà infatti con idrossilammina un composto che non presenta più le reazioni caratteristiche delle ossime: sembrerebbe quindi sparito il gruppo C=O; inoltre riscaldata con acido cloridrico concentrato assume gli elementi dell'acqua dando acido parasantonico, infine ossidata con acido cromico brucia completamente.

([11]) *Cannizzaro* e *Valente*: Ann., Vol. II, serie 3 (1878): questa Gazzetta, pagine 309 (1878). ([12]) Rend. Acc. Lincei, 12, II sem., serie 5.

PARTE SPERIMENTALE.

Le misure dell'indice di rifrazione sono state eseguite col metodo delle minime deviazioni prismatiche. Ho usato uno spettrometro co struito da Hildebrand in Freiberg di proprietà del prof. Nasini; tale strumento dà per lettura diretta i 10″ e per approssimazione i 5″.

Le determinazioni furono fatte rispetto alle righe α, β e γ dello spettro dell'idrogeno e alla riga D di quello del sodio. Alcune volte, però, causa un leggero ingiallimento della soluzione, la lettura rispetto alla riga $H\gamma$ non era molto facile: in una esperienza anzi non fu possibile eseguirla.

I picnometri che io ho adoperati, sono stati sempre del tipo a boccetta, giacchè trattandosi di soluzioni cloroformiche, erano quelli per cui era più facile premunirsi contro lo svaporamento del solvente.

Le pesate furono sempre ridotte al vuoto e le densità pure al vuoto e a 4°.

Il solvente da me usato è stato come ho già detto il cloroformio. Quello che ha servito per la maggior parte delle mie esperienze era purissimo e proveniva dalla casa Merck: ho fatto varie determinazioni del suo potere rifrangente che sono riuscite assai concordanti: il valore medio è riportato nelle tabelle.

Per la metasantonina "β", ho adoperato del cloroformio che conteneva il 0,5 % di alcool etilico: non credo che questo possa avere una grande influenza sul potere rifrangente della sostanza disciolta; del resto il potere rifrangente di questo cloroformio è quasi uguale a quello dell'altro.

Le rifrazioni atomiche per la riga $H\alpha$ di cui mi sono servito per calcolare le rifrazioni molecolari sono le seguenti:

	C	H	O″	O<	=
Formula n. (Landolt 1882)	5,0	1,3	3,4	3,4	2,4
Formula n². (Eisenlohr 1910)	2,413	1,092	2,189	1,639	1,686

Santonina.

La santonina da me adoperata, era stata data in dono al prof. Nasini dal prof. Costantino Gorini, il quale l'aveva potuta ottenere mediante le sue relazioni con alcuni scienziati russi che furono così gen-

tili di metterla a sua disposizione, sapendo che doveva servire per ricerche scientifiche.

Era un prodotto assai puro che fondeva a 170°.

Ho fatto le determinazioni del potere rifrangente a cinque concentrazioni diverse: la prima, fatta a una concentrazione troppo bassa (3,5 °/₀) non ha dato risultati attendibili: tralascio quindi di riportarla nelle tabelle.

Le pesate della santonina le ho eseguite sempre a debole luce per evitare che mi si trasformasse in cromosantonina: dopo fatta la soluzione non vi era più bisogno di precauzioni poichè la luce non ha più alcun effetto.

Sulla santonina ho eseguito anche alcune determinazioni di peso molecolare che riporterò in una prossima pubblicazione.

Metasantonina " α ".

Era della metasantonina impura preparata dal prof. Carnelutti. La ho purificata cristallizzandola parecchie volte dall'etere. Alla fine ho ottenuto un prodotto assai puro che fondeva a 160°.

Metasantonina " β ".

Era della metasantonina preparata e adoperata dal prof. Nasini: era un prodotto abbastanza puro che dopo due lavaggi con l'etere fuse a 135°,8. Di questa sostanza non era a mia disposizione che una piccola quantità, circa gr. 1,5.

Parasantonide.

Era della parasantonide impura preparata dal prof. Carnelutti. Per purificarla ho seguito il metodo di Cannizzaro e Valente: ho cioè trattato la soluzione eterea con la soluzione di carbonato sodico al fine di separarla dall'acido metasantonico, quindi l'ho fatta cristallizzare ripetutamente dall'etere per separarla dalla parte resinosa. Dopo la prima cristallizzazione fondeva a 96°, dopo cinque a 109°,5; ho creduto allora che la sostanza fosse sufficientemente pura.

Concentrazione °/₀	Densità della soluzione	Indice di rifrazione della soluzione			
		H_α	D	H_β	H_γ
10,0035	$D_4^{10,8} = 1,46319$	1,46349	1,46645	1,47393	1,47990
16,0439	$D_4^{11,1} = 1,44209$	1,47249	1,47548	1,48298	1,48944
8,1813	$D_4^{10,6} = 1,47019$	1,4607	1,46354	1,47055	1,47618
14,9620	$D_4^{10} = 1,44750$	1,4713	1,47432	1,48181	1,48800

Potere rifrangente specifico del cloroformio $\frac{n-1}{d}$				Potere rifrangente specifico della soluzione $\frac{n-1}{d}$				Potere rifrangente specifico della santonina $\frac{n-1}{d}$				Potere rifrangente molecolare della santonina $\frac{n-1}{d}M$			
H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ
0,2990	0,3008	0,3049	0,3081	0,316767	0,318790	0,32392	0,327982	0,47622	0,48024	0,49463	0,50643	116,89	118,15	121,68	124,59
»	»	»	»	0,327644	0,329716	0.334917	0,339396	0,47753	0,48103	0,49270	0,50317	117,48	118,34	121,21	123,78
»	»	»	»	0,316360	0,315293	0,320282	0,32389	0,47451	0,47796	0,49292	0,50104	116,74	117,50	121,26	123,26
»	»	»	»	0,325592	0,32768	0,332854	0,33713	0,4767	0,48042	0,49170	0,50709	117,28	118,19	120,97	123,52

Potere rifrangente specifico del cloroformio $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$				Potere rifrangente specifico della soluzione $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$				Potere rifrangente specifico della santonina $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$				Potere rifrangente molecolare della santonina $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}M$			
H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ
0,1787	0,17971	0,18186	0,18321	0,18841	0,189433	0,19205	0,194114	0,27509	0,27788	0,28350	0,29197	67,676	68,362	69,745	71,827
»	»	»	»	0,194349	0,19539	0,19809	0,200294	0,27597	0,27811	0,28302	0,28970	67,894	68,421	69,228	71,268
»	»	»	»	0,18654	0,18753	0,18996	0,19191	0,27398	0,27673	0,28088	0,28956	67,401	68,079	69,102	71,236
»	»	»	»	0,19320	0,19426	0,19689	0,19990	0,27532	0,27767	0,28230	0,28899	67,73	68,31	69,45	71,080

METASANTONINA «α»

Concentrazione %	Densità della soluzione	Indice di rifrazione della soluzione			
		H_α	D	H_β	H_γ
13,2867	$D_4^{13,3} = 1,45133$	1,46420	1,46697	1,47385	1,47961
14,2260	$D_4^{13,5} = 1,45044$	1,46516	1,46797	1,47490	1,48036

Potere rifrangente specifico del cloroformio $\frac{n-1}{d}$				Potere rifrangente specifico della soluzione $\frac{n-1}{d}$				Potere rifrangente specifico della metasantonina $\frac{n-1}{d}$				Potere rifrangente molecolare della metasantonina $\frac{n-1}{d}M$			
H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ
0,2990	0,3008	0,3049	0,3081	0,31984	0,321749	0,326489	0,330458	0,45585	0,45847	0,46738	0,47640	112,14	112,79	114,99	117 20
»	»	»	»	0,320703	0,322640	0,327418	0,331183	0.45156	0,45442	0,46318	0,47036	111,09	111,795	113,95	115,715

Potere rifrangente specifico del cloroformio $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$				Potere rifrangente specifico della soluzione $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$				Potere rifrangente specifico della motasantonina $\frac{n^2-1}{(n^2+2)p}$				Potere rifrangente molecolare della motosantonina $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}M$			
H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ
0,1787	0,17971	0,18186	0,18321	0,190194	0,191172	0,193586	0,195597	0,26488	0.26682	0,27011	0 27644	65,165	65,642	66.451	68,009
»	»	»	»	0,190655	0,19164	0,19407	0,195981	0,26244	0,26435	0,26768	0,27296	64,563	65,033	65,583	67,152

Concentrazione %	Densità della soluzione	Indice di rifrazione della soluzione			
		H_α	D	H_β	H_γ
7,40718	$D_4^{25,7} = 1,45387$	1,44967	1,45233	1.45898	1,46420
8,44703	$D_4^{26,3} = 1,45022$	1,45094	1,45356	1,46012	—

Potere rifrangente specifico del cloroformio $\frac{n-1}{d}$				Potere rifrangente specifico della soluzione $\frac{n-2}{d}$				Potere rifrangente specifico della metasantonina $\frac{n-1}{d}$				Potere rifrangente molecolare della metosantonina $\frac{n-1}{d}M$			
H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_β
0,298975	0,300515	0,304975	0,30835	0.309292	0,311121	0,315695	0,319285	0,43825	0.44174	0,44974	0,45598	107,82	108,68	110,65	112,18
»	»	»	»	0,31095	0,31276	0,31728	—	0,44074	0,44548	0,45069	—	108,43	109,58	110,88	—

Potere rifrangente specifico del cloroformio $\frac{n^2-1}{(n^2+1)d}$				Potere rifrangente specifico della soluzione $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$				Potere rifrangente specifico della metosantonina $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$				Potere rifrangente molecolare della metasantonina $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}M$			
H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ
0,179045	0,179892	0,18216	0,18372	0,18474	0,18576	0,18803	0,18987	0.25597	0,25967	0,26150	0,26677	62,972	63,736	64,334	65,629
»	»	»	»	0,185605	0,186571	0,188896	—	0,25672	0 25897	0,26193	—	63,156	63,710	64,437	—

PARASANTONIDE

Concentrazione %	Densità della soluzione	Indice di rifrazione della soluzione			
		H_α	D	H_β	H_γ
9,35798	$D_4^{10,4} = 1,45949$	1,46033	1,46296	1,46984	1,47533
11,8457	$D_4^{11,4} = 1,46324$	1,46324	1,46594	1,4726	1,47815

Potere rifrangente specifico del cloroformio $\frac{n-1}{d}$				Potere rifrangente specifico della soluzione $\frac{n-1}{d}$				Potere rifrangente specifico della parasantonide $\frac{n-1}{d}$				Potere rifrangente molecolare della parasantonide $\frac{n-1}{d}M$			
H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ
0,2990	0,3008	0,3049	0,3081	0,315405	0,317207	0,32192	0,325682	0,47430	0,47613	0,48678	0,49598	116,685	117,14	119,76	122,02
»	»	»	»	0,31972	0,321586	0,326181	0,330011	0,47392	0,47629	0,48456	0,49300	116,59	117,19	119,21	121,29

Potere rifrangente specifico del cloroformio $\frac{n^2-1}{(n^2-1)d}$				Potere rifrangente specifico della soluzione $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$				Potere rifrangente specifico della parasantonide $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$				Potere rifrangente molecolare della parasantonide $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$			
H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ	H_α	D	H_β	H_γ
0,1787	0,17971	0,18186	0,18321	0,187773	0,18870	0,19111	0,193022	0,27518	0,27706	0,28072	0,28807	67,698	68,160	69,059	70,868
»	»	»	»	0,190181	0,191133	0,193473	0,19542	0,27525	0,27710	0,27989	0,28628	67,715	68,171	68,857	70,429

TABELLA RIASSUNTIVA.

Nome delle sostanze $C_{15}H_{18}O_3$	Valore trovato per $\frac{n_{H\alpha}-1}{d}$	Valore calcolato	Differenza	Valore trovato per $P\frac{n^2_{H\alpha}-1}{(n^2_{H\alpha}+2)d}$	Valore calcolato	Differenza	H_β-H_α	$\frac{(H\beta-H\alpha)-(H'\beta-H'\alpha)}{H'\beta-H'\alpha}$ %
Santonina . . ≡	117,09	113,4	+ 3,69	67,675	65,240	+ 2,435	1,809	+34,60
Santonina . . =	117,09	111,0	+ 6,09	67,675	63,554	+ 4,121	1,809	+48,43
Parasantonide ≡	116,637	113,4	+ 3,237	67,706	65,240	+ 2,466	1,252	− 6,85
Metasantonina α ≡	111,61	111,0	+ 0,61	64,864	63,554	+ 1,310	1,469	+14,50
Metasantonina β ≡	108,13	111,0	− 2,87	63,014	63,554	− 0,540	1,292	+ 2

CONCLUSIONI.

È bene che per prima cosa accenni ad una causa di errore che vi può essere stata nelle mie esperienze: essa è dovuta ad una inevitabile evaporazione del cloroformio durante le necessarie operazioni per compiere le misure; questo porta, come è ovvio, ad un aumento del potere rifrangente specifico e, per conseguenza, in misura maggiore, del potere rifrangente molecolare. Per queste ed altre ragioni anche i dati relativi alle dispersioni sono da accogliersi con un po' di riserva: questi dati infatti ci possono dire qualcosa di sicuro soltanto se i poteri rifrangenti molecolari siano determinati con grande esattezza, cosa che, trattandosi di sostanze in soluzione è quasi impossibile. In ogni modo le dispersioni le ho calcolate fra le righe $H\alpha$ e H_β giacchè, come ho già accennato, le letture rispetto alla riga $H\gamma$ erano assai difficili a causa di un leggero ingiallimento delle soluzioni dovuto a cause complesse ed inevitabili.

Per confrontare i dati sperimentali con quelli teorici, mi sono riferito, come quasi tutti gli sperimentatori, ai valori trovati rispetto alla riga $H\alpha$.

Consideriamo adesso le singole sostanze.

Santonina. — Per la santonina sono da considerarsi due esaltazioni molecolari, una se si considera una delle formule con due doppi legami,

un'altra se si considera una formula con un solo doppio legame. Nel primo caso $E.M_{H\alpha}$ è uguale a + 2,435; nel secondo caso è uguale a + 4,121. A questo proposito è bene osservare che un'esaltazione di + 2,435 per una sostanza a peso molecolare elevato come la santonina, in un solvente come il cloroformio, non rappresenta certo una esaltazione notevole: alcuni autori la vorrebbero far quasi rientrare negli errori sperimentali. Riferiamoci per prima cosa alla formula I. In essa le esaltazioni possono essere dovute principalmente a tre fatti, e cioè alla coniugazione del doppio legame semiciclico carbonilico del nucleo A con un doppio legame dello stesso nucleo; all'avere il nucleo A del nucleo idronattalico A-B i caratteri di un nucleo aromatico, ciò che renderebbe simile tutto il nucleo A-B ad un nucleo naftalico che, come si sa, è causa di una notevole esaltazione del potere rifrangente; all'unirsi del nucleo lattonico eterociclico saturo al nucleo idronattalico. Ora, se si pensa che principalmente quest'ultima causa, a quanto pare, dia nella fenolftaleina un incremento di + 4,56, si capisce facilmente come un'esaltazione di + 2,435 per le considerazioni che ho sopra fatto non spieghi bene il comportamento ottico della santonina in relazione a questa formula di struttura.

Consideriamo invece la formula II: in essa è presente un solo doppio legame; si ha quindi un'esaltazione di + 4,321 che come ho già detto può ritenersi considerevole. Vi sarebbero qui due anelli a quattro atomi di carbonio, i quali innalzano leggermente la rifrazione molecolare. Uno dei due anelli è poi coniugato con il doppio legame semiciclico del carbonile; ma questo, secondo Eisenlohr, non può essere causa di una esaltazione notevole. Vi è poi il doppio legame che salda i due nuclei, cosa che;

1) fa sì che nella molecola si trovino due atomi di carbonio legati con tutte le loro valenze ad altri atomi di carbonio (atomi di Gladstone);

2) genera probabilmente una coniugazione fra questo doppio legame ed un nucleo tetragonale. L'elemento perturbatore più notevole deve essere però dato, anche in questo caso, dal saldarsi del nucleo eterociclico saturo al nucleo aromatico.

Riassumendo, l'esaltazione osservata rientra nei limiti di quella prevista e si può affermare che non vi è incompatibilità tra il potere rifrangente e questa formula di costituzione.

Nè le cose vanno diversamente se si considera la formula di Angeli e L. Marino (III). Infatti, pur fermo restando tutto quanto ho detto a proposito del saldarsi del nucleo eterociclico, abbiamo il fatto della coniugazione tra il doppio legame carbonilico e il doppio legame del

nucleo pentagonale. Potrebbe darsi, ma non è ben certo, che una coniugazione possa anche avvenire tra il doppio legame del nucleo pentagonale e il nucleo tetragonale.

Per la formula di Bargellini (IV) vale quello che ho detto per la formula I: si ha cioè una esaltazione troppo piccola in confronto agli elementi perturbatori che si troverebbero nella molecola.

La stessa osservazione si può fare rispetto alla formula V. In essa vi è una coniugazione incrociata che, come ho detto, produce la stessa perturbazione di una coniugazione semplice. Ma, fatte anche qui le solite considerazioni a proposito del nucleo eterociclico, è bene concludere che l'esaltazione osservata è troppo bassa.

Concludendo, le formule di Francesconi, Angeli e L. Marino sono quelle che meglio si accorderebbero coi valori trovati; se poi si considera che dal punto di vista chimico, la formula di Francesconi è quella che meglio rende conto della proprietà della santonina; si può affermare che in questo caso vi è un soddisfacente accordo tra una proprietà fisica e la costituzione chimica di una sostanza così complessa.

Metasantonina. = Per la metasantonina " α „ ho trovato un'esaltazione di + 1,310, per quella " β „ di — 0,5. Questo fatto, stando alle nostre conoscenze sulla metasantonina, non è facilmente spiegabile.

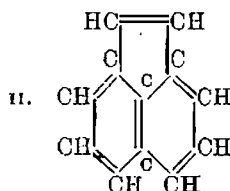
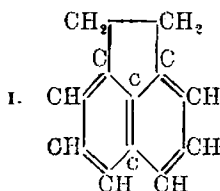
Ho intenzione di approfondire bene l'argomento, separando le due metasantonine da un miscuglio impuro di esse preparato dal Carnelutti.

Comunque, giacchè, come ho detto, della metasantonina " β „ ne possedevo soltanto una piccola quantità, credo che siano più sicuri i dati riferentisi alla metasantonina " α „ e saranno appunto tali dati che considererò per la discussione della formula di costituzione.

Stando ad essa, è facile spiegarsi perchè il potere rifrangente della metasantonina sia inferiore a quello della santonina. Infatti, il doppio legame che salda i due nuclei, si è spostato nel nucleo B ed ha fatto perdere al nucleo A-B i caratteri di nucleo naftalico: inoltre, con ciò, si trova nella molecola un solo atomo di Gladstone, mentre nella santonina se ne avevano due.

Di più, il nucleo eterociclico che è attaccato al nucleo idronaftalico, è adesso non saturo, la sua azione esaltatrice è quindi probabilmente assai diminuita.

A conferma di ciò, porterò l'esempio dell'acenaftene (I) e dell'acenaftilene (II):

```
      CH₂——CH₂                    HC══CH
      C|    |C                    C|    |C
I. CH//\ C /\\CH             II. CH//\ C /\\CH
   CH|    ||   |CH               CH|    ||   |CH
     \\  /C\  //                   \\  /C\  //
      CH    CH                      CH    CH
```

Per il primo, il Pellini ha trovato colla formula n^2 un'esaltazione di $+ 4{,}61$; per il secondo invece un'esaltazione di $+ 2{,}88$. Le esaltazioni, in questo caso, sono un po' più considerevoli che non nella santonina e metasantonina, ma qui quello che preme far osservare è la diminuzione dell'esaltazione che porta con sè il passaggio del nucleo pentagonale da saturo a non saturo.

Riassumendo si può dire dunque che anche per la metasantonina, si ha un valore della rifrazione molecolare che era prevedibile, considerandone la formula di struttura.

Parasantonide. — Per la parasantonide poco si può dire: il valore della rifrazione molecolare per la riga $H\alpha$ è quasi uguale a quello della santonina; però mentre quest'ultima presenta un'esaltazione specifica della dispersione per $H\beta$-$H\alpha$ del 48 %, la parasantonide ha invece una dispersione quasi normale; ciò porterebbe a credere che nella sua molecola non vi debbono essere elementi perturbatori molto importanti.

Ciò, volendone spiegare il potere rifrangente elevato, potrebbe far nascere il dubbio che nella molecola della parasantonide possa essere presente un doppio legame di più che negli altri isomeri; questo, da un lato, potrebbe anche spiegare la mancanza del gruppo chetonico nella sua molecola.

Comunque, per poter affermare questo, sono necessarie ancora molte indagini dal punto di vista chimico.

È mia intenzione di proseguire delle indagini sulle proprietà fisiche di queste e di altre sostanze del gruppo della santonina.

Sono in corso anche determinazioni del peso molecolare della metasantonina in vari solventi; queste per la parasantonide ([13]) e per la santonina ([14]) sono già state fatte e si sono trovati dei numeri che indicano che si è in presenza di una formula semplice; tuttavia credo che

([13]) *L. Francesconi*, Rend. Acc. Lincei, **12**, I sem., fasc. 5. ([14]) ***Andreocci***, questa Gazzetta, **234**, 71 (1893).

sarà bene ritornare a fare qualche esperienza con diversi solventi e a varie concentrazioni.

Sono pure in corso esperienze rifrattometriche sopra l'acido santonico, la cromosantonina e la desmotroposantonina, giacchè credo che dallo studio di queste sostanze si potranno trarre delle deduzioni interessanti.

Infine ho intrapreso lo studio del potere rotatorio dispersivo di varie sostanze di questo gruppo: questo lavoro fu già fatto dal prof. Nasini parecchi decenni or sono: da allora questo studio è assai progredito e per alcuni composti ha condotto a risultati così interessanti che, per consiglio dello stesso prof. Nasini, sarà molto utile studiare al lume delle moderne teorie le sue antiche esperienze e istituirne delle nuove.

Pisa. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Luglio 1927

PUXEDDU E. — I fenomeni d'inerzia e le reazioni chimiche.

I processi della chimica organica si manifestano assai spesso con notevole lentezza, che si attribuisce all'inerzia dei legami reggenti l'edificio molecolare.

Sono le molecole intiere, e anche polimere, che agiscono in tali sistemi, opponendo resistenza alle forze chimiche della reazione. Anche nei processi inorganici, in soluzioni acquose, non sono rari periodi di ritardo, sebbene qui siano in giuoco ioni e non molecole e le possibilità di reazione debbano essere massime.

Dal punto di vista dei fenomeni d'inerzia i processi organici si distinguono dagli inorganici; infatti mentre nei primi l'inerzia dura finchè dura la reazione, nei secondi invece il ritardo si manifesta solamente nell'inizio della reazione.

I fenomeni d'inerzia che si vogliono considerare in questa nota sono quelli dei processi inorganici.

Noi consideriamo comunemente molte reazioni che avvengono in soluzione acquosa oome istantanee, sebbene frequentemente si osservi il contrario. Certamente alcune di tali reazioni si manifestano con tanta rapidità (per esempio la neutralizzazione di un acido con una base) che il ritenerle istantanee è del tutto legittimo, ma, di fronte a tali processi con decorso pronto, stanno molte reazioni (e alcune di esse semplicis-

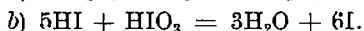
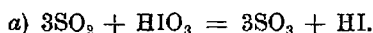
sime) nelle quali si palesano fenomeni di ritardo, che meritano di essere attentamente considerati.

Per spiegare le frequenti eccezioni alla regola delle reazioni istantanee si ricorre a interpretazioni di vario genere, che appagano l'osservatore distratto, con un apparato di formole giustificative, più o meno corrispondenti alla realtà dei fatti, ma che in fondo non bastano a chiarire i fenomeni osservati.

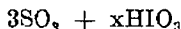
Prendiamo in esame alcune reazioni con periodi d'inerzia che sono state oggetto di studio accurato.

È noto che l'acido solforoso riduce l'acido iodico, con separazione di iodio metallico, quando i due acidi sono mescolati insieme, ma il deposito dell'alogeno non avviene immediatamente; dapprima il miscuglio dei due acidi rimane chiaro, per un tempo variabile con la concentrazione e con la temperatura, e poi improvvisamente si osserva la la precipitazione dell'iodio.

Secondo Landolt ([1]) si hanno due reazioni distinte:

a) $3SO_2 + HIO_3 = 3SO_3 + HI.$
b) $5HI + HIO_3 = 3H_2O + 6I.$

Avviene solo la prima reazione quando i due corpi reagiscono secondo i rapporti ponderali indicati in (*a*) mentre ha luogo anche la seconda reazione quando c'è un conveniente eccesso di acido iodico.

In un sistema:

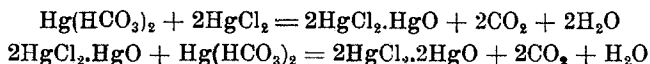
$$3SO_3 + xHIO_3$$

dove $x > I$ la reazione per un periodo di tempo, che dura quanto dura l'inerzia, procede secondo (*a*), senza che si avverta nessun mutamento visibile, e poi s'inizia il processo (*b*). Ora non v'ha dubbio che il sistema considerato reagisca in due tappe successive, così come è stato indicato da Landolt ma, se con tale decorso della reazione si vuol giustificare il ritardo della separazione dell'iodio, si cade certamente in errore. In fatti se le due reazioni (*a*) e (*b*) sono tutte e due istantanee non si comprende come esse diano luogo a un fenomeno di ritardo perfettamente misurabile e di durata relativamente notevole.

Recentemente Panchanan Neogi e Sukumar Neogi ([2]) hanno studiato il sistema cloruro mercurico e bicarbonato sodico. Dalle loro esperienze risulta che il periodo d'induzione (così essi chiamano l'in-

([1]) *Ber.*, 9, 317 (1886). ([2]) J. Chem. Loc., 30 (1927).

tervallo di tempo compreso tra il momento in cui si fà il miscuglio e quello in cui comincia l'apparizione del precipitato rosso di ossicloruro di mercurio) è approssimativamente proporzionale alla diluizione delle soluzioni e decresce con la temperatura.

L'inerzia del sistema considerato viene spiegata ammettendo che la formazione dell'ossicloruro rosso sia preceduta da varie reazioni intermedie durante le quali prendano origine degli ossicloruri instabili:

$$Hg(HCO_3)_2 + 2HgCl_2 = 2HgCl_2.HgO + 2CO_2 + 2H_2O$$
$$2HgCl_2.HgO + Hg(HCO_3)_2 = 2HgCl_2.2HgO + 2CO_2 + H_2O$$

Il periodo d'induzione corrisponde a un tempo di attività chimica perfettamente definito. Secondo i due ricercatori l'induzione è da ritenersi dipendente anche dalla debolissima dissociazione che il cloruro mercurico presenta in soluzione acquosa.

Una reazione notissima, la separazione dello zolfo per azione dell'acido solforico o di un altro acido sull'iposolfito dà luogo a un fenomeno di ritardo che merita di essere considerato. Da esperienze, che vengono riportate più avanti, è risultato che, mescolando volumi uguali di soluzioni normali di iposolfito e di acido solforico, si ha a 0^0 l'inizio della reazione dopo quindici secondi. a 15^0 occorrono soltanto cinque secondi e a 30^0 bastano un secondo e mezzo. A 50^0 la separazione dello zolfo è istantanea. Operando con soluzioni $^N/_2$ l'inizio è ritardato; a 0^0 si verifica dopo venticinque secondi, a 15^0 dopo dieci e a 30^0 dopo due, diventando istantanea a 60^0. Se si sperimenta con soluzioni diluite il periodo d'inerzia diventa sempre più grande. Si hanno qui le stesse regolarità osservate precedentemente per gli altri due sistemi considerati. Per spiegare nel caso presente il fenomeno di ritardo si può ammettere che la decomposizione dell'iposolfito avvenga in due tempi e cioè che prima l'acido solforico liberi l'acido tiosolforico e che poi questo si scomponga in acido solforoso e zolfo. I caratteri allotropici dello zolfo avranno d'altra parte nel fenomeno.

Per l'interpretazione dell'inerzia nei sistemi presi in considerazione e per tanti altri del medesimo tipo valgono teorie più o meno fondate che, appoggiandosi su possibili passaggi intermedi dei processi chimici, tentano di giustificare i periodi di ritardo, con una successione di stati di reazione, precedenti l'assetto definitivo del sistema. Ma contro simili teorie insorge ancora la grave obbiezione: se i singoli passaggi avvengono tutti istantaneamente, com'è possibile che, in quei sistemi, dove invece di un passaggio ne occorrono due o tre, si abbiano periodi

d'inerzia che durano talvolta anche diversi minuti primi? D'altra parte il fatto che i fenomeni di ritardo si accentuano con il diminuire della concentrazione non si spiega in nessun modo con l'ipotesi dei processi secondari.

La vera interpretazione dei fenomeni d'inerzia non si può avere se non ammettendo che in tutti i procedimenti chimici dai più semplici ai più complicati, si abbia all'inizio uu periodo di ritardo, che nelle ordinarie condizioni di temperatura ha un valore generalmente assai piccolo. Le reazioni chimiche non devono perciò ritenersi assolutamente istantanee e quando esse decorrono anzichè in una sola tappa in più momenti successivi le inerzie spettanti ai singoli passaggi sommandosi possono dare origine ai ritardi notevoli che sono stati osservati nei diversi casi studiati.

Per dimostrare l'esistenza di una inerzia iniziale nei sistemi più semplici ho studiato la precipitazione dei solfati dei metallt alcalino-terrosi in diverse condizioni di temperatura e di concentrazione. Ho preparato prima di tutto una serie di soluzioni di cloruro di calcio alle seguenti concentrazioni: 4N, 2N, N, $^N/_2$ ed altrettanti soluzioni di acido solforico per concentrazioni corrispondenti. Volumi uguali delle due sostanze reagenti, tenute a temperatura costante, venivano mescolate. senza agitare, mentre con un conta secondi si misurava il tempo, decorrente tra il momento in cui si faceva il miscuglio e quello d'inizio della precipitazione. In modo simile si procedeva per il solfato di stronzio e per quello di bario.

Per il sistema $CaCl_2 + H_2SO_4$ operando con soluzione 4N si ha un piccolo ritardo esattamente misurabile di un secondo e mezzo a 0°.

Con l'aumentare della temperatura il ritardo diminuisce lentamente, a 30° è ancora di mezzo secondo. A 60° la reazione è del tutto istantanea. Con soluzioni 2N a 0° l'inerzia aumenta notevolmente e dura trentacinque secondi. Diminuisce anche qui con la temperatura a 20° è ridotta a dodici secondi, a 30° è a cinque secondi. Con soluzioni normali a 0° si hanno dei valori molto alti di circa centottanta secondi. Con l'aumentare della temperatura il tempo d'inerzia cala gradatamente; a 50° è di circa cento secondi, a 70° di trenta e così via.

Risultati del tutto comparabili a questi si hanno con il sistema nitrato di stronzio e acido solforico salvo che il ritardo è, per concentrazioni corrispondenti, notevolmente minore. La precipitazione del solfato di bario secondo il miscuglio $BaCl_2 + H_2SO_4$ avviene al contrario senza ritardo dalle concentrazioni più alte fino alle soluzioni $^N/_{10}$. A più forti diluizioni la precipitazione avviene molto irregolarmente ma è assai difficile cogliere il momento in cui s'inizia.

Sono sopratutto le osservazioni fatte sul sistema $CaCl_2 + H_2SO_4$ che dànno l'idea chiara del fenomeno dell'inerzia iniziale: mescolando infatti la soluzione di cloruro di calcio 2N con una equivalente di acido solforico a 0° si ha un periodo d'inerzia notevole (35 secondi) durante il quale il miscuglio rimane completamente limpido senza che si abbia il minimo accenno di reazione: improvvisamente poi tutta quanta la massa del miscuglio si rapprende in un precipitato bianco solido.

I risultati delle esperienze riportati nella parte finale di questa nota debbono interpretarsi nel loro significato complessivo e non possono avere che un limitato valore quantitativo per quanto esse siano state eseguite con tutte le cure desiderabili. A tal riguardo bisogna osservare che il tempo d'inerzia non si misura con la stessa esattezza per tutte le concentrazioni e per tutte le temperature per cui non conviene avventurare giudizi nè trarre dalle esperienze più di quello che esse significano.

Lo scopo del presente lavoro è di affermare in modo preciso l'esistenza del periodo d'inerzia nelle reazioni chimiche. Un punto conviene chiarire subito à proposito dell'inerzia iniziale ed è questa; si tratta qui di un fenomeno indipendente dalla velocità di reazione, poichè esso decorre in un periodo di tempo anteriore alla reazione chimica definitiva; superato il quale il processo si compie totalmente ed integralmente.

La facile obbiezione che si può fare alla regola dell'inerzia iniziale è che molte reazioni avvengono istantaneamente e senza ritardo ma in tali casi si ricorre spesso all'agitazione del miscuglio e al riscaldamento o ad altri mezzi idonei. Dalle esperienze riportate nella parte sperimentale, risulta in modo chiaro, che il fenomeno del ritardo è sempre decrescente con la temperatura e che anzi, per una data temperatura, il fenomeno si annulla completamente. Si può quindi ammettere che le reazioni senza inerzia siano quelle per le quali nelle comuni condizioni di esperienze siasi raggiunto il limite di temperatura in cui il ritardo è nullo.

Dal punto di vista cinetico-molecolare il fenomeno dell'inerzia è paregonabile a quello dell'equilibrio dinamico. In una reazione i corpi reagenti si trovano di fronte ma per un tempo, generalmente assai breve, ma esattamente misurabile, non mostrano nessuna tendenza a reagire.

Il periodo d'inerzia non è però da considerare come uno stato d'immobilità; al contrario, e nello stesso modo come si concepisce l'equilibrio dinamico, le molecole dei corpi reagenti debbono ritenersi perpetuamente in moto per comporre e per scomporre senza

tregua i prodotti della reazione. Considerato sotto un tal punto di vista l'inerzia non sarebbe più statica ma dinamica e le forze chimiche del sistema equilibrandosi esattamente preparerebbero l'assetto definitivo della reazione.

Il trapasso dello stato d'inerzia allo stato di reazione è improvviso e non per gradi. Tutte le molecole del sistema si libererebbero in un istante e svolgerebbero così l'attività di cui sono capaci.

Dall'insieme delle considerazioni svolte derivano le seguenti conclusioni.

Nei sistemi chimici in generale si verificano fenomeni d'inerzia, che spesso non si avvertono, o perchè sono troppo brevi, o perchè le condizioni del sistema sono tali da annullarne il valore. Esiste sempre un limite di temperatura al di sopra della quale il periodo di ritardo si annulla completamente. La durata dell'inerzia aumenta con la diluizione delle soluzioni reagenti e diminuisce con la temperatura,

I periodi di ritardo (o come taluni li chiamano d'induzione) che presentano molte reazioni a tipo complesso e per la quale si ammettono passaggi intermedi (per esempio la riduzione dell'acido iodico con l'acido solforoso, occ.) si spiegano ammettendo, che l'inerzia totale del sistema sia la somma delle inerzie corrispondenti ai singoli passaggi.

PARTE SPERIMENTALE.

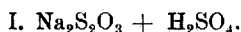
Riporto nelle tabelle seguenti i risultati conseguiti nello studio dei tempi d'inerzia dei sistemi:

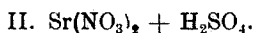
I. — Iposolfito di sodio e acido solforico.
II. — Nitrato di stronzio e acido solforico.
III. — Cloruro di calcio e acido solforico.
IV. — Cloruro di bario e acido solforico.

Le concentrazioni sono date in multipli o sotto multipli della normale. Per eseguire le prove si adoperavano dieci centimetri cubici di ciscuna soluzione mantenuta a temperatura costante. La durata dei ritardi è l'intervallo tra il momento in cui si mescolano le due soluzioni reagenti, ed il momento in cui comincia ad apparire il precipitato. Il miscuglio dei corpi reagenti si faceva in una grossa provetta.

Oltre le esperienze riportate nella tabella seguente molte altre, che non sono ivi elencate, furono eseguite in svariatissime condizioni di temperatura e di diluizione usando, per decomporre l'iposolfito, tanto l'acido solforico come l'acido cloridrico.

Come inizio della reazione è stata considerata la comparsa dell'opalescenza. In generale la reazione tra iposolfito e acido minerale diluito si manifesta dapprima con un periodo di ritardo, poi con un'opolescenza che prende diverse tinte dal giallo al rossastro ed infine con la separazione dello zolfo precipitato.

I. $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4$.

Concentrazione	Temperatura	Durata dell'inerzia in secondi			Media
N	0°	15	15	15	15
»	15°	4	4	4	4
»	30°	1,4	1,5	1,5	1,5
»	45°	0,6	0,4	0,5	0,5
»	50°	0	0	0	0
N/2	0°	26	23	25	25
»	15°	10	10	9,5	9,8
»	30°	2	2	3	2,3
»	60°	0	0	0	0

II. $Sr(NO_3)_2 + H_2SO_4$.

Concentrazione	Temperatura	Durata dell'inerzia in secondi			Media
4 N	0°	0	0	0	0
2 N	0°	0,3	0,3	0,3	0,3
N	0°	1,5	1,3	1,4	1,4
»	10°	0.3	0,4	0,4	0,4
»	20°	0	0	0	0
N/2	0°	5,2	5,3	5,2	5,2
»	10°	3,1	3,1	3,3	3,2
»	20°	1,5	1,5	1,5	1,5
»	40°	0	0	0	0
N/4	0°	15	16	13	15
»	10°	8	8	9	8
»	20°	2,8	2,5	3	2,8
»	30°	1,5	1,4	2	1,6
»	50°	0	0	0	0

La precipitazione del solfato di stronzio nelle soluzioni molto concentrate (4N e 2N) dà luogo a una massa bianca d'aspetto gelatinoso, che dopo qualche minuto si riduce di volume diventando polverulenta. L'osservazione della durata dell'inerzia si fa con precisione nelle solu-

zioni più concentrate (fino alla normale); nelle altre il solfato precipita lentamente e l'inizio del ritardo si coglie con difficoltà, come si può giudicare dalle misure per diluizioni a N/8 che riporto qui sotto:

Concentrazione	Temperatura	Durata dell'inerzia in secondi			Media
N/8	0°	45	40	43	43
»	20°	17	19	15	17
»	30°	5,6	6	6	6
»	40°	5	5	4	5
»	50°	1,8	2	2	2
»	60°	0	0	0	0

III. $CACl_2 + H_2SO_4$.

Concentrazione	Temperatura	Durata dell'inerzia in secondi			Media
4 N	0°	1,5	1,2	1,3	1,3
»	10°	1	1	1	1
»	20°	0,4	0,3	0,4	0,4
»	50°	0.2	0,2	0,2	0,2
»	60°	0	0	0	0
2 N	0°	36	38	40	38
»	10°	21	18	20	20
»	20°	12	14	15	14
»	40°	4	5	6	5
N	10°	189	200	180	190
»	30°	120	140	100	120
»	50°	90	95	91	92
»	70°	30	30	31	30

I periodi d'inerzia per la concentrazione normale si colgono male tanto per temperature inferiori a 50° come per temperature superiori a 70°.

Tanto per la precipitazione del solfato di stronzio come quella del solfato di calcio si può osservare in linea tutta generale che i periodi di ritardo variano in larga misura con la diluizione; per il solfato di calcio, per esempio, alla concentrazione di 4 N e a 0° la durata d'inerzia è di secondi 1,3, mentre, alla concentrazione di 2 N, si ha per la stessa temperatura una durata di secondi 38; alla concentrazione normale l'inerzia è di circa secondi 190 per una temperatura di 15°. La variazione dell'inerzia con la temperatura ha un andamento irregolare; così per un salto di venti gradi nel caso delle soluzioni 4 N di cloruro di

calcio si verificano delle differenze assai piccole mentre per soluzioni dello stesso sale 2 N ad un uguale salto di temperatura corrisponde una variazione assai più grande.

IV. $BaCl_2+H_2SO_4$.

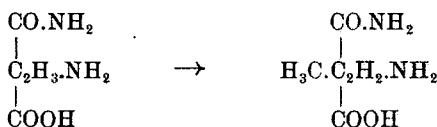
Anche per questo sistema sono state eseguite serie complete di determinazioni: in modo generale si può dire che la precipitazione del solfato di bario avviene istantaneamente per tutte le concentrazioni da quella normale fino alla decimo-normale anche a 0°.

Bisogna giungere a concentrazioni piccolissime (N/50) per potere notare un periodo d'inirzia di circa un secondo e mezzo. Purtroppo però quando si giunge a queste diluizioni la precipitazione è assai irregolare e non si coglie con esattezza il suo inizio.

Cagliari. — Istituto di chimica generale della R. Università.

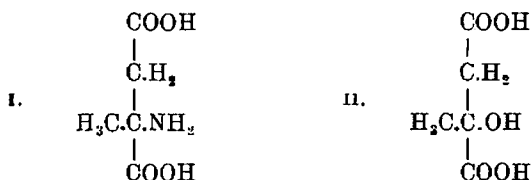
MIGLIACCI D. e FURIA M. — **Sulla costituzione della C.metilasparagina (omoasparagina).**

I. È noto che esistono tre omologhi superiori [1] dell'asparagina con la formula bruta $C_5H_{10}O_3N_2$. Essi sono: la glutamina coi carboni a catena rettilinea, la N.metilasparagina con un metile sostituito ad un idrogeno del gruppo aminico e la C.metilasparagina, detta più semplicemente omoasparagina, che si può far derivare dall'asparagina per sostituzione di un metile ad un idrogeno legato ad un carbone:

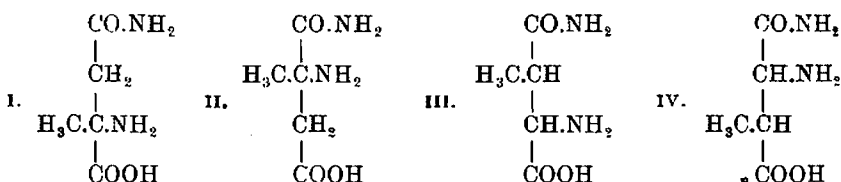
$$\begin{array}{l} CO.NH_2 \\ | \\ C_2H_3.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} CO.NH_2 \\ | \\ H_3C.C_2H_2.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

La omoasparagina fu ottenuta in piccolo da Koerner e Menozzi [2] per azione dell'ammoniaca alcoolica sull'etere dietilcitraconico o dietilmesaconico. Più tardi Piutti [3], facendo reagire ammoniaca alcoolica

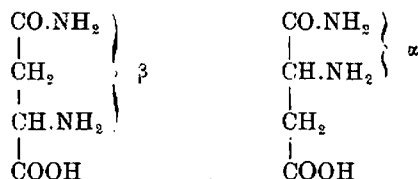
(1) *Beilstein*, [IV], 4, 495 (1922). (2) R. A. L. [5], II, 2, 370 (1893). (3) Questa Gazzetta, 18, 147 (1898).

sulla anidride citraconica in autoclave, l'ottenne in maggiore quantità e potè studiarla più ampiamente preparando anche il corrispondente acido omoasparaginico. Questo acido ha indubbiamente la formula I essendo riuscito a Piutti ad ottenere da esso l'acido α-metilmalico (II):

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ C.H_2 \\ | \\ H_3C.C.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ C.H_2 \\ | \\ H_2C.C.OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

In questi due composti il metile è attaccato allo stesso atomo di carbonio che contiene l'ossidrile o il gruppo aminico.

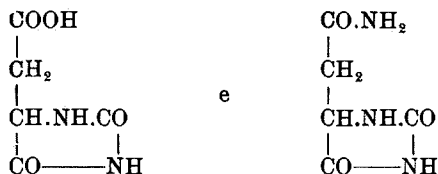
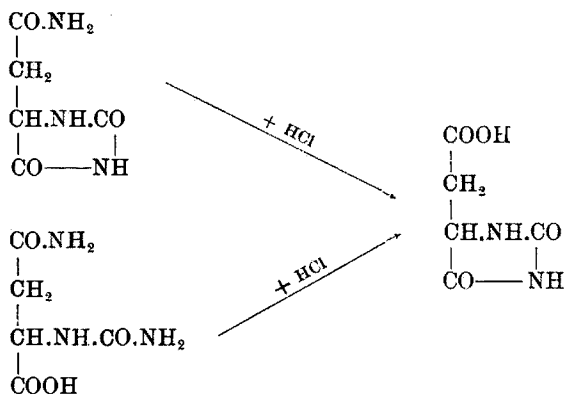
Perciò delle quattro formule che si possono immaginare [4] per la omoasparagina

$$\text{I.}\ \begin{array}{c} CO.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H_3C.C.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{II.}\ \begin{array}{c} CO.NH_2 \\ | \\ H_3C.C.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{III.}\ \begin{array}{c} CO.NH_2 \\ | \\ H_3C.CH \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{IV.}\ \begin{array}{c} CO.NH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ H_3C.CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

le formule III e IV sono senz'altro da escludere. Questa conclusione, basata sulle esperienze di Piutti, è stata condivisa anche da U. Schiff, secondo cui omoasparagine delle formule III e IV dovrebbero dare la reazione del biureto. Restano allora da discutere le formule I e II, corrispondenti per la posizione dei gruppi aminico e amidico alle due asparagine [5]

$$\left.\begin{array}{c} CO.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \end{array}\right\}\beta \atop {\begin{array}{c} | \\ COOH \end{array}} \qquad\qquad \left.\begin{array}{c} CO.NH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \end{array}\right\}\alpha \atop {\begin{array}{c} | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}}$$

Koerner e Menozzi ammisero la formula II, mentre Piutti propese per la I. Anche U. Schiff ammise la I come l'unica possibile, avendo la omoasparagina un'acidità debole e presentando una reazione biuretica violetto-azzurra come la β-asparagina.

(4) Cfr. *U. Schiff*, questa Gazzetta, 29, 285 (1899). (5) Secondo *U. Schiff* il vero omologo superiore della β.asparagina è la glutamina coi carboni a catena rettilinea; cfr. questa Gazzetta, 28, 18 (1898).

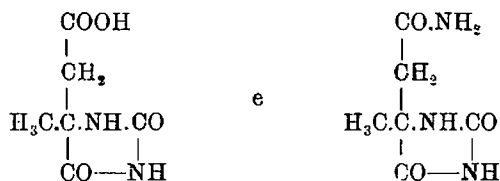
Noi abbiamo creduto utile di portare un contributo a favore della opinione di U. Schiff, tanto più opportuna in quanto che anche nell'ultima edizione del Beilstein ([6]) sono indifferentemente riportate le formule I e II.

II. Guareschi ([7]), ampliando le esperienze ([8]) di Heintz, di Menschuktine e di Griess, trovò che per condensazione dell'acido asparaginico e dell'asparagina ordinaria con l'urea non si otteneva, come era da prevedere, l'acido ureidosuccinico e la monoamide ureidosuccinica, ma con eliminazione di una molecola di acqua e di una di ammoniaca si formavano l'acido anidroureidosuccinico e la monoamide anidroureidosuccinica. A questi prodotti Guareschi, contrariamente a Grimaux ([9]), assegnò le formule seguenti del tipo della β-asparagina.

Inoltre Guareschi trovò che l'acido anidroureidosuccinico poteva ottenersi per ebollizione con HCl dil. ([10]), tanto dalla monoamide anidroureidosuccinica, quanto dalla monoamide ureidosuccinica

([6]) [IV], 4, 495 (1922). ([7]) Questa Gazzetta 5, 24 (1875); 6, 370 (1876); 7, 404 (1877); cfr. *Piutti*, questa Gazzetta 16, 278 (1886); 17, 185 (1887) e *Lippich*, B. 41, 2953 e 2974 (1908). ([8]) A. 133, 65 (1865); 153, 83 (1870); B. 2, 47 (1869). ([9]) B. 8, 545 (1875); C. r. 80, 828 (1875); Bl. [2], 24, 337 (1875); C. r. 81, 325 (1875). ([10]) *Lippich* ha trovato che basta la digestione con acidi forti concentrati; cfr. B. 41, 2953 e 2974 (1908).

Poichè nel primo caso l'acido reagisce solo saponificando, mentre nel secondo agisce saponificando e disidratando, la formula di costituzione dell'acido anidroureidosuccinico non risulta stabilita in modo assoluto. Però dal fatto che questo acido si ottiene anche direttamente dall'acido asparaginico con urea, ed anche perchè è più probabile che i due gruppi —COOH e —$CO.NH_2$, che reagiscono tra loro, siano contigui anzichè separati da un gruppo CH_2, sono state preferite le formule di Guareschi a quelle di Grimaux.

E fu appunto la formazione di questi due composti che, oltre ad altri argomenti, indussero Guareschi ad ammettere per l'asparagina comune la formula β riportata.

III. Era perciò interessante conoscere come reagiva l'acido omoasparaginico e l'omoasparagina con l'urea. Dalle nostre esperienze risulta che il loro comportamento è in tutto simile e quello dell'acido β.asparaginico e della β.asparagina, perchè furono ottenuti rispettivamente l'acido anidroureidoomoasparaginico e la monoamide anidroureidoomoasparaginica. Inoltre anche per saponificazione di quest'ultima è stato ottenuto l'acido anidroureidoomoasparaginico. Per questi due nuovi composti riteniamo che valgano le formule

$$
\begin{array}{l}
\quad\;\; COOH \\
\quad\;\; | \\
\quad\;\; CH_2 \\
\quad\;\; | \\
H_3C.C.NH.CO \\
\quad\;\; | \qquad\quad | \\
\quad\;\; CO—NH
\end{array}
\qquad e \qquad
\begin{array}{l}
\quad\;\; CO.NH_2 \\
\quad\;\; | \\
\quad\;\; CH_2 \\
\quad\;\; | \\
H_3C.C.NH.CO \\
\quad\;\; | \qquad\quad | \\
\quad\;\; CO—NH
\end{array}
$$

Difatti essi hanno proprietà chimico-fisiche molto simili all'acido anidroureidosuccinico ed alla monoamide anidroureidosuccinica. Inoltre anche per essi è più probabile che i due gruppi —COOH e —$CO.NH_2$, che reagiscono tra loro, siano contigui anzichè separati da un gruppo CH_2.

Conseguentemente tra le formule I e II del Beilstein riteniamo più corrispondente al vero la I.

IV. La omoasparagina è abbastanza difficile ad ottenersi in discreta quantità per la sua lunga e dispendiosa preparazione e pel suo rendimento relativamente scarso (dal 20 al 30 $^0/_0$ dell'anidride citraconica impiegata). Noi abbiamo voluto vedere se, usando ammoniaca liquida in tubo chiuso in luogo di ammoniaca alcoolica in autoclave, era possibile di prepararla eventualmente con un rendimento migliore. A tale scopo

abbiamo fatto tre esperienze a diversa temperatura, ma sempre con risultati negativi, perchè si è ottenuto soltanto citraconato d'ammonio.

Perciò tanto l'omoasparagina, quanto l'acido omoasparaginico sono stati preparati col metodo già noto che al presente risulta l'unico adatto.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione dell'ammoniaca liquida sull'anidride citraconica in tubo chiuso.

1. In una canna di vetro di Jena, a pareti spesse, di circa 2 cm. di diametro e 30 cm. di lunghezza, con un'estremità chiusa e l'altra affilata, munita di un grosso pezzo di vetro cilindrico funzionante da agitatore, sono versati 5 $cm.^3$ di anidride citraconica. Poi nella canna, tenuta immersa in un Dewar contenente una miscela frigorifera formata da neve carbonica ed etere solforico, viene condotta e condensata ammoniaca anidra ([11]) fino ad averne 4-5 cm^3. Chiusa alla fiamma l'estremità affilata della canna, sono con le dovute cautele mescolate ben bene le due sostanze reagenti capovolgendo energicamente la canna a più riprese, per circa 48 ore. Poi, usando sempre le cautele del caso, il prodotto di reazione è tolto dalla canna, versato mediante acqua calda in una capsula, privato dell'ammoniaca col riscaldamento a b. m., filtrato e asciugato alla pompa, poi cristallizzato dall'acqua.

Cristalli bianchi col p. f. 152° circa, che non sciolgono l'ossido di Peligot e che svolgono ammoniaca con MgO a freddo per la presenza del gruppo ammonico. Da queste reazioni e dalla determinazione dell'azoto è risultato che la sostanza è citraconato d'ammonio.

trov. %: N 17,83.

per $C_5H_{12}O_4N_2$ = 164 calc. : 17,5.

2. Si procede in tutto come in 1, eccetto che la canna è riscaldata a 50-60° per circa 3 ore. Cristalli bianchi col p. f. 150° circa e con proprietà uguali alla sostanza precedente.

3. Si opera sempre come in 1, eccetto che la canna è riscaldata a 65-70° per circa 8 ore. Cristalli bianchi col p. f. 149° circa e con caratteri e proprietà uguali alle precedenti sostanze.

([11]) **L'ammoniaca gassosa era prodotta facendo reagire una soluzione acquosa ammoniacale concentrata su potassa caustica, era fatta disidratare su potassa caustica fusa e veniva liquefatta nel Dewar.**

Azione dell'urea sulla omoasparagina.

In una provetta munita di un tubo laterale di sviluppo, si mette una miscela di gr. 2 di omoasparagina con gr. 2-3 di urea, ben secche, ben polverate e mescolate intimamente. Si chiude superiormente la provetta con un tappo attraversato da un agitatore di vetro e si collega il tubo laterale di sviluppo con un tubo ad U, contenente in fondo un po' d'acqua di barite ed in alto una cartina di tornasole rossa; poi si pone la provetta in un bagno ad acido solforico e si riscalda a 125-130°.

Le sostanze lentamente fondono e svolgono acqua ed ammoniaca, ma non anidride carbonica. Dopo 10-12 ore, quando lo sviluppo d'ammoniaca è quasi cessato, si lascia raffreddare la massa semi-fluida che si rapprende in una crosta cristallina. Si estrae questa con acqua calda aggiunta a piccole porzioni, si filtra la soluzione risultante (non occorre decolorarla con nero animale), si concentra a b. m. e poi si pone nel vuoto su acido solforico. Dopo diversi giorni precipita la monoamide anidroureidoomoasparaginica in cristalli bianchi, che vengono raccolti alla pompa, lavati con acqua per asportare l'urea aderente ad essi, e ricristallizzati dall'acqua calda, ponendo la soluzione nel vuoto su acido solforico.

Se dopo parecchi giorni la soluzione non cristallizza ma diviene sciropposa, è segno che la soluzione era troppo concentrata o che l'evaporazione è stata troppo rapida. Bisogna allora aggiungere nuovamente (3-4 volte in volume) acqua od anche alcool al 50 % circa, caldi; mescolare il tutto uniformemente e tentare di nuovo la cristallizzazione, talora per più di una volta. Se è possibile, sarà bene mettere come innesco qualche cristallino della sostanza precipitante; ciò che è quasi sempre necessario se si vogliono ottenere cristalli grandi e ben conformati.

Gr. 1,7 (circa il 73 % dell'omoasparagina impiegata) di bei cristalli bianchi col p. f. 266-267° (in tubo capillare chiuso) con decomposizione. La loro soluzione ha reazione leggermente acida. Sono solubili a freddo in acido solforico ed acido nitrico concentrati senza colorazione, solubili a caldo in una soluzione acquosa di acetato di rame, da cui riprecipitano inalterati per raffreddamento, pochissimo solubili in acqua fredda, alcool, etere, benzolo, cloroformio.

Dall'esame cristallografico eseguito dal Prof. G. Carobbi risulta che i cristalli appartengono al sistema monoclino con le seguenti forme

semplici {001} {110} {011} {010} esilissima {100} esilissima. Il piano degli assi ottici è normale a {010}.

Essiccata a 100° ha dato all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: C 41,84; H 5,68; N 24,70.
per $C_6H_9O_3N_2$ = 171 calc. : 42,1; 5,3; 24,5.

Azione dell'urea sull'acido omoasparaginico.

G. 2 di acido omoasparaginico e g. 2-3 di urea, ben secchi, ben polverati e mescolati intimamente, si scaldano a 125-130°, per 10-12 ore, in un apparecchio uguale a quello usato per la corrispondente monoamide. Anche in questo caso si nota lo sviluppo di acqua e di ammoniaca, ma non di anidride carbonica. Per raffreddamento la massa semifluida si rapprende in una crosta cristallina che è trattata come quella della corrispondente monoamide.

G. 1,8 (circa l'80 % dell'acido impiegato) di acido anidroureidoomoasparaginico in bei cristallini prismatici col p. f. 264-265° (in tubo capillare chiuso) con decomposizione. Molto poco solubile in acqua fredda, in alcool e nei solventi organici comuni. La sua soluzione ha reazione acida e scompone i carbonati. Essiccato a 100° ha dato all'analisi i seguenti resultati:

trov. %: C 42,22; H 5,34; N 16,42.
per $C_6H_8O_4N_2$ = 172 calc. : 41,9; 4,6; 16,3.

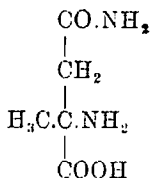
Saponificazione della monoamide anidroureidoomoasparaginica.

Gr. 1 di monoamide anidroureidoomoasparaginica polverata è posta in un palloncino, addizionata di cm.³ 3-4 di HCl al 15 % circa e fatta bollire a ricadere su b. m. L'amide a poco a poco si scioglie e dopo circa un'ora la saponificazione è completa. Il liquido, filtrato se occorre, è cristallizzato e purificato dalle tracce di cloruro ammonico con le stesse cautele già dette.

G. 0,9 (circa l'85 % della monoamide impiegata) di acido anidroureidoomoasparaginico in bei prismetti bianchi col p. f. e con proprietà uguali al precedente. Essiccato a 100° ha dato all'analisi i seguenti resultati:

trov. %: C 42,11; H 5,21; N 16,12.
per $C_6H_8O_4N_2$ = 171 calc. : 41,9; 4,6; 16,3.

RIASSUNTO.

L'omoasparagina e l'acido omoasparaginico danno con urea la monoamide anidroureidoomoasparaginica e l'acido anidroureidoomoasparaginico. Questo acido si può anche ottenere per saponificazione con HCl dalla monoamide corrispondente. Analogamente all'asparagina comune, dalla formazione di queste due sostanze si deduce che i gruppi aminico e amidico della omoasparagina sono separati da un gruppo CH_2. Cosicchè, delle due formule riportate dal Beilstein nella IV edizione, deve ritenersi come più corrispondente al vero la seguente

Fin'ora il metodo più adatto per la preparazione dell'omoasparagina è quello dell'ammoniaca alcoolica in autoclave. Tentativi di ottenerla per azione della ammoniaca liquida sull'anidride citraconica in tubo chiuso, sono riusciti infruttuosi, poichè è stato ottenuto soltanto citraconato d'ammonio.

Napoli. — Istituto di Chimica organica e farm. della R. Università.

MIGLIACCI D. e GARGIULO R. — Sui prodotti di condensazione dell'estere dietilsuccinilsuccinico con le arilamine primarie.

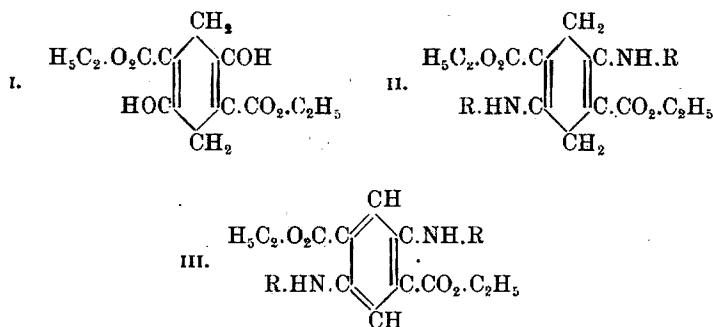
I. - Dalle analisi di H. Liebermann [1] risulta che nella condensazione dell'estere dietilsuccinilsuccinico (F. I) con le amine primarie, si ottengono due prodotti diversi secondo le condizioni sperimentali e soprattutto secondo che, durante il riscaldamento, le sostanze reagiscono con o senza accesso di aria.

Limitandoci a considerare le arilamine primarie, se il riscaldamento, inferiore a 100°, avviene per qualche minuto e senza accesso di aria,

[1] *H. Liebermann*, Ann. **404**, 272 (1914).

si ottengono gli esteri dietil.p.diarilamin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalici (F. II); se invece il riscaldamento intorno a 100^0 avviene per 20-30 minuti in corrente d'aria si hanno gli esteri dietil.p.diarilamintereftalici (F. III).

$$\text{I.}\quad \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_5C_2.O_2C.C & & COH \\ \| & & \| \\ HOC & & C.CO_2.C_2H_5 \\ & CH_2 & \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_5C_2.O_2C.C & & C.NH.R \\ \| & & \| \\ R.HN.C & & C.CO_2.C_2H_5 \\ & CH_2 & \end{array}$$

$$\text{III.}\quad \begin{array}{ccc} & CH & \\ H_5C_2.O_2C.C & & C.NH.R \\ | & & \| \\ R.HN.C & & C.CO_2.C_2H_5 \\ & CH & \end{array}$$

H. Kauffmann ([2]), in opposizione ad H. Liebermann, ha constatato che gli esteri diidrati sono di per sè incolori e che la loro supposta colorazione è dovuta ad impurezze dei corrispondenti esteri dietil.p.diarilamintereftalici, nei quali facilmente si ossidano. Però, anche operando in presenza di idrogeno, non ha potuto averli completamente bianchi. Migliori risultati sembrerebbe che abbia ottenuto dalla decolorazione di prodotti colorati per cauto trattamento con potassa alcoolica. Ad ogni modo mancano notizie sulla grandezza e conformazione dei cristalli bianchi degli esteri diidrati così ottenuti.

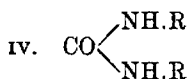
Il loro studio cristallografico sarebbe interessante per decidere se essi sono effettivamente isomorfi coi corrispondenti esteri dietil.p.diarilamintereftalici, come farebbe supporre l'impossibilità di poterli decolorare per cristallizzazione frazionata o con nero animale.

Noi operando opportunamente abbiamo potuto ottenere degli aghetti perfettamente bianchi, ben conformati e di qualche millimetro di grandezza. La loro piccola quantità non ci ha permesso di farne l'analisi; ma non vi è dubbio sulla loro natura, perchè, avendo preparato come utile comparazione l'estere diidrato della p.anisidina e della p.fenetidina, abbiamo ottenuto cristalli con caratteri e con punti di fusione uguali a quelli riportati dalla letteratura ([3]). Concordanza simile abbiamo avuto preparando l'estere diidrato della o-fenetidina.

([2]) *H. Kauffmann*, Ber. 48, 1267 (1915) ([3]) *H. Liebermann*, loc. cit.; *D. Migliacci*, questa Gazzetta 57, 914 (1927).

II. – È noto che Knorr (1), scaldando in bagno ad olio a 200°, l'estere dietilsuccinilsuccinico con la p.toluidina, ottenne una sostanza bianca cristallina col p. f. 263°, a cui dette a torto la formula bruta $C_{31}H_{33}O_3N_3$; mentre essa è la di.p.toluidinurea simmetrica.

Già da uno di noi (5) era stato constatato che, scaldando lungamente, al di sopra di 120° ed in determinate condizioni, l'estere dietilsuccinilsuccinico con la p.anisidina o con la p.fenetidina, non si ottiene da ciascuna arilamina un prodotto unico di condensazione; ma si possono formare tre sostanze cristalline. Una intensamente colorata dall'arancione al rosso (l'estere dietil.p.diarilamintereftalico); una di colore giallo intenso (di costituzione non ancora precisata) ed una di colore bianco-setaceo (la diarilurea simmetrica; F. IV, in cui R è il residuo della arilamina).

$$\text{IV.}\quad CO\left\langle\begin{matrix} NH.R \\ NH.R \end{matrix}\right.$$

Si noti che tutte le reazioni, pur potendosi effettuare in recipiente aperto, sono state eseguite in recipienti chiusi superiormente e muniti di un tubo laterale di sviluppo, onde conoscere i prodotti che si svolgevano durante il riscaldamento.

Tenendo presente che i due OH dell'estere reagiscono col gruppo NH_2 di due molecole di arilamina, eliminando $2H_2O$; nelle numerose prove effettuate è stata osservata la formazione dei seguenti prodotti di condensazione.

1. *L'arilamina è in grande eccesso per la saturazione dell'estere* (circa $\frac{\text{5-6 mol. di arilamina}}{\text{1 mol. di estere}}$):

a) Per fusione a 125-130° o per leggera ebollizione con p.xilolo, per 4-6 ore, si ottiene l'estere dietil.p.diarilamintereftalico.

b) Per fusione a 140-145°, per 6-8 ore, si ha l'estere dietil.p.diarilamintereftalico e la diarilurea (in piccola quantità).

c) Per fusione a 180-200°, per qualche ora, si ottiene quasi esclusivamente la diarilurea. Si formano anche piccole quantità di estere dietil.p.diarilamintereftalico.

2. *L'arilamina è in proporzioni stechiometriche o in piccolo eccesso per la saturazione dell'estere* (circa $\frac{\text{2-3 mol. di arilamina}}{\text{1 mol. di estere}}$). Per fusione

(4) *L. Knorr*, Ber. 17, 545 (1884); cfr. *H. Liebermann*, loc. cit. (5) *D. Migliacci*, questa Gazzetta 57, 914 (1927).

diretta a 130-140°, per qualche ora, si ottiene estere dietil.p.diarilamintereftalico (in grande quantità), sostanza gialla (in piccola quantità) e diarilurea (in piccolissima quantità).

3. *L'arilamina è circa la metà del necessario per saturare l'estere* (circa $\frac{\text{1 mol. di arilamina}}{\text{1 mol. di estere}}$).

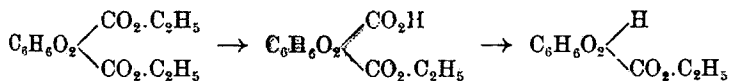
a) Per leggera ebollizione con p.xilolo a 125-130°, per 6-8 ore, si ottiene la sostanza gialla (in grande quantità), la diarilurea (in piccola quantità) e l'estere dietil.p.diarilamintereftalico (in piccolissima quantità).

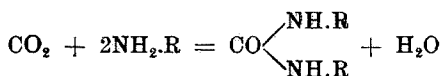
b) Per ebollizione con p.xilolo a 140-150°, per 6-8 ore, si ottiene la sostanza gialla (in grande quantità) e la diarilurea (in piccola quantità).

In tutte le reazioni in cui si è formata diarilurea, si è constatato lo sviluppo di alcool etilico, che non ci è stato possibile di dosare.

Era prevedibile che, oltre le p-arilamine primarie, anche le o- e le m-arilamine primarie (probabilmente comportamento simile avranno anche le alchilamine primarie) formassero analogamente esteri dietil-p.diarilamintereftalici, sostanze gialle e diarilurée simmetriche. E poichè era a nostra disposizione la o.fenetidina, l'abbiamo voluta sperimentare, anche da questa arilamina sono state ottenute tre sostanze corrispondenti a quelle già trovate per le p.arilamine summentovate.

III. - La formazione delle diarilurée simmetriche si può spiegare come segue. Quando si scalda ([6]) l'estere dietilsuccinilsuccinico in presenza di umidità, si ottiene alcool etilico ed estere monoetilsuccinilsuccinico, il quale a sua volta elimina CO_2, secondo lo schema seguente:

$$C_6H_6O_2\langle{}^{CO_2.C_2H_5}_{CO_2.C_2H_5} \rightarrow C_6H_6O_2\langle{}^{CO_2H}_{CO_2.C_2H_5} \rightarrow C_6H_6O_2\langle{}^{H}_{CO_2.C_2H_5}$$

L'anidride carbonica che si svolge reagisce con due molecole di arilamina dando la diarilurea con eliminazione di H_2O.

$$CO_2 + 2NH_2.R = CO\langle{}^{NH.R}_{NH.R} + H_2O$$

A causa della formazione del composto $C_6H_6O_2\langle{}^{H}_{CO_2.C_2H_5}$, che è

([6]) *F. Hermann*, **Ann. 211**, 320 (1882).

un olio giallastro, le diariluree — come si formano nella reazione — si presentano più o meno colorate in giallo. Però, mediante abbondante lavaggio con alcool etilico e successiva cristallizzazione dall'alcool etilico o metilico ovvero dal nitrobenzolo, divengono di colore bianco-setaceo.

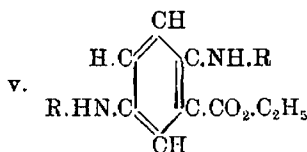
Le diariluree simmetriche si possono preparare in generale con $COCl_2$. Mediante speciali reazioni sono state preparate la di.p.anisidinurea (7) e la di.p.fenetidinurea (8), già note dalla letteratura. Esse hanno lo stesso p. f. e gli stessi caratteri chimico-fisici di quelle ottenute da noi. Invece non era conosciuta la di.o.fenetidinurea da noi preparata.

IV. - Fin'ora non è stato possibile determinare la costituzione delle sostanze intensamente colorate in giallo. Che tali sostanze rappresentino individui chimici a sè e siano veramente colorate, risulterebbe dal fatto che il p. f. di ogni sostanza gialla, pur non essendosi mantenuto costante nelle successive cristallizzazioni dai vari solventi organici, tende però a restare nettamente distinto da quello delle altre due sostanze gialle preparate. Difatti, mentre la sostanza gialla della p.anisidina ha mostrato il p. f. tra 182-187°; quella della p.fenetidina giaceva tra 163-168° e quello della o.fenetidina tra 178-183°.

Queste sostanze gialle cristallizzano in minuti aghetti riuniti in leggerissimi mammelloni (d'onde forse si potrebbe spiegare in parte la loro difficile purificazione).

Varie porzioni di ogni sostanza gialla sono state sottoposte all'analisi, senza però aver potuto ottenere valori concordanti. Ad ogni modo è sembrato risultare che le varie percentuali si aggirino intorno a quelle di composti della formula V, in cui R è il residuo della arilamina primaria.

V. Anello: CH; H.C / C.NH.R; R.HN.C / $C.CO_2.C_2H_5$; CH

$$\text{V.}\quad \begin{array}{ccc} & CH & \\ H.C & & C.NH.R \\ R.HN.C & & C.CO_2.C_2H_5 \\ & CH & \end{array}$$

Tale formula, che riportiamo solo come ipotesi, sarebbe in ottimo accordo non solo col colore giallo-intenso, contenendo essa due auxocromi —NH.R uniti a due cromofori $>C = C<$, ma starebbe in relazione anche col composto $C_6H_5O_2 \langle {H \atop CO_2.C_2H_5}$.

(7) *W. Lossen*, Ann. **175**, 295 (1875); *F. Pieschel*, Ann. **175**, 312 (1875); *Cazeneuve* e *Moreau*, Compt. rend. **124**, 1104. (8) *L. Gattermann* e *A. Cantzler*, Ber. **25**, 1090 (1892).

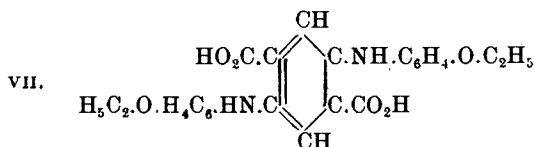
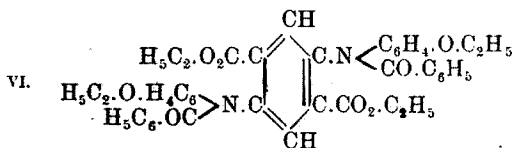
Vengono continuate le ricerche per determinare in modo definitivo la costituzione di queste sostanze gialle.

V. - Oltre i prodotti di cui abbiamo parlato, sono stati da noi preparati anche l'estere dietil.p.dibenzoil.p.di.o.fenetidintereftalico (F. VI) e l'acido p.di.o.fenetidintereftalico (F. VII), dando così un contributo alla conoscenza di questi interessanti prodotti di condensazione.

VI.

$$\begin{array}{c} \quad CH \\ H_5C_2.O_2C.C \diagup \quad \diagdown C.N < \begin{matrix} C_6H_4.O.C_2H_5 \\ CO.C_6H_5 \end{matrix} \\ \begin{matrix} H_5C_2.O.H_4C_6 \\ H_5C_6.OC \end{matrix} > N.C \diagdown \quad \diagup C.CO_2.C_2H_5 \\ \quad CH \end{array}$$

VII.

$$\begin{array}{c} \quad CH \\ HO_2C.C \diagup \quad \diagdown C.NH.C_6H_4.O.C_2H_5 \\ H_5C_2.O.H_4C_6.HN.C \diagdown \quad \diagup C.CO_2H \\ \quad CH \end{array}$$

PARTE SPERIMENTALE.

Estere dietil.p.di.o.fenetidin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico.

(Form. II, in $R = C_6H_4.OC_2H_5$)

a) Una soluzione di gr. 1 di estere dietilsuccinilsuccinico in cm.^{3} 10 di alcool è scaldata dolcemente, per 4-5 minuti, con una soluzione di gr. 2 di o.fenetidina i cm.^{3} 5 di acido conc. Col raffreddamento il liquido si rapprende in una poltiglia giallo-arancione, che viene disciolta in benzolo e riprecipitata per aggiunta di ligroina. Gr. 1,25 (circa il 66 % del teorico) di aghetti violetti-chiari col p. f. 200-201°, pochissimo solubili in alcool, poco solubili in acido acetico glaciale, più solubili in benzolo ed in alcool amilico.

		C	H	N
	trov. % :	67,82 ;	6,97 ;	5,91 ;
per $C_{28}H_{34}O_6N_2$ 494 =	calc. :	68,— ;	6,9 ;	5,7.

b) Alla soluzione tiepida di gr. 1 di estere dietilsuccinilsuccinico in cm.^{3} 5 di acido acetico glaciale, contenuta in un tubo di assaggio, sono aggiunti gr. 3 di o.fenetidina. Si chiude il tubo, quasi completamente pieno, con un buon tappo attraversato da un agitatore di vetro e poi, mantenendo la temperatura a 50-70° per qualche minuto, si mescola ben bene il tutto. La poltiglia giallo-rosa, che si forma col raffreddamento,

è rapidamente filtrata e posta nel vuoto su potassa caustica. Dopo diverse ore appaiono sulla massa giallo-rossastra abbondanti aghetti bianchi, ben conformati e di qualche millimetro di grandezza, separabili meccanicamente, aventi il p. f. 201°.

Estere dietil.p.di.p.fenetidin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico.

(Form. II, in cui $R = C_6H_4.OC_2H_5$)

Si procede in tutto come in *b*) pel corrispondente estere della o.fenetidina. Aghetti bianchi col p. f. 197° e coi caratteri chimico-fisici simili al precedente composto.

Estere dietil.p.di.p.anisidin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico.

(Form. II, in cui $R = C_6H_4.OCH_3$)

Anche per questo estere si procede come in *b*) pel corrispondente diidrato della o.fenetidina. Aghetti bianchi col p. f. 191° e con proprietà simili ai precedenti composti.

Estere dietil.p.di.o.fenetidintereftalico. (Form. III, in cui $R = C_6H_4.OC_2H_5$)

a) Gr. 1 di estere dietilsuccinilsuccinico, disciolto in cm.³ 80 di alcool, è bollito a b. m. in corrente d'aria, per 10-15 minuti, con gr. 5-6 di o-fenetidina, disciolta in cm.³ 8 di acido acetico glaciale. Aperto il pallone, il prodotto è lasciato raffreddare. Gli aghetti rosso-arancione formati vengono raccolti, asciugati, disciolti in benzolo e riprècipitati con ligroina. Gr. 1,3 (circa il 70 % del teorico) col p. f. 152°. Maggiormente solubile nei solventi organici comuni del corrispondente estere diidrato.

trov. %: C 68,— ; H 6,98; N 5,83;

per $C_{28}H_{32}O_6N_2$ = 492 calc. : 68,3; 6,6; 5,7.

b) Gr. 1 di estere dietilsuccinilsuccinico intimamente mescolato con gr. 5-6 di o-fenetidina è posto in un recipiente munito lateralmente di un tubo di sviluppo. Il recipiente, chiuso superiormente, è scaldato su bagno di sabbia a 125-130° per 4-6 ore. Quasi subito si nota lo sviluppo di bollicine gassose che si condensano nel tubo laterale in un liquido brunastro (formato da acqua, o.fenetidina e tracce di estere);

mentre le sostanze fondono in un liquido giallo-scuro. Terminato lo sviluppo gassoso, il liquido per raffreddamento si rapprende in una poltiglia rosso-arancione che si raccoglie alla pompa, si asciuga e si discioglie in cm.^{3} 20 di benzolo e si riprecipita poi con ligroina. Gr. 1,25 (circa il 66 % del teorico) di aghetti rosso-arancione col p. f. 152°.

trov. %: C 68,08; H 6;77; N 5,85;

per $C_{28}H_{32}O_6N_2$ = 492 calc. : 68,3; 6,6; 5,7.

c) Gr. 1 di estere dietilsuccinilsuccinico e gr. 5-6 di o-fenetidina sono disciolti in cm.^{3} 8 di p-xilolo e scaldati a leggera ebollizione su bagno di sabbia, per 4-6 ore. Si distilla il p-xilolo a pressione ridotta e si riprende la poltiglia rosso-arancione formatasi con circa cm.^{3} 25 di acido acetico concentrato e caldo. Per raffreddamento precipita una poltiglia rosso-arancione che si tratta come in *b*). Gr. 1,25 (circa il 66 % del teorico) di aghetti rosso-arancione col p. f. 152°.

trov. %: C 68,12; H 6,71; N 5,91;

per $C_{28}H_{32}O_6N_2$ = 492 calc. : 68,3; 6,6; 5,7.

d) Gr. 1 di estere dietilsuccinilsuccinico e gr. 5-6 di o-fenetidina intimamente mescolati vengono mantenuti in un bagno di sabbia a 140-145°, per 6-8 ore. La massa di colore rosso-arancione viene asportata con circa cm.^{3} 30 di acido acetico conc. e caldo. Per raffreddamento si depositano gr. 2,5 circa di un precipitato rosso-arancione col p. f. 148-150° che viene filtrato e lavato a lungo sul filtro con benzolo freddo. La soluzione benzolica concentrata e poi addizionata di ligroina depone a freddo aghetti rosso-arancione col p. f. 152°.

Sul filtro resta un piccolo residuo bianco di aghetti bianco-setacei che dai caratteri chimico-fisici e dal p. f. risulta essere di.o.fenetidinurea.

Di.o.fenetidinurea (di.o.etossidifenilurea). (Form. IV, in cui R = $C_6H_4.OC_2H_5$).

G. 1 di estere dietilsuccinilsuccinico mescolato con gr. 5-6 di o-fenetidina è scaldato a 180-200° in un bagno di sabbia per qualche ora. Si nota lo sviluppo di alcool. La massa dopo raffreddamento viene ripresa con circa 30 cm.^{3} di benzolo caldo, filtrata e lavata abbondantemente con alcool. Gr. 2,8 (circa il 64 % del teorico) di aghetti bianco-setacei col p. f. 210-212°. Cristallizzati dal nitrobenzolo hanno il p. f. 222°. Sono solubili in acido acetico concentrato e caldo, poco nel freddo e in alcool, insolubili in benzolo. Non si alterano con acidi ed alcali minerali.

Per concentrazione delle acque madri benzoliche si depongono pochi

aghetti rosso-arancione col p. f. 150-152° di estere dietil.p.di.o.fenetidintereftalico.

trov. %: C 67,78; H 6,91; N 9,59;
per $C_{17}H_{20}O_3N_2$ = 300 calc. : 68,—; 6,7; 9,3.

Osservazione. — In modo simile si preparano le diariluree seguenti.

Di.p.fenetidinurea (di.p.etossidifenilurea). (Form. IV, in cui $R = C_6H_4.OC_2H_5$).

Aghetti bianco-setacei col p. f. 220°. Proprietà come la di.o.fenetidinurea.

trov. %: C 67,59; H 6,84; N 9,52.
per $C_{17}H_{20}O_3N_2$ = 300 calc. : 68,—; 6,7; 9,3.

Di.p.anisidinurea (di.p.metossidifenilurea). (Form. IV, in cui $R = C_6H_4.OCH_3$).

Aghetti bianco-setacei col p. f. 234°. Proprietà come le precedenti difeniluree.

trov. %: C 65,97; H 5,21; N 10,24.
per $C_{15}H_{16}O_3N_2$ — 272 calc. : 66,2; 5,9; 10,3.

Sostanza gialla della o.fenetidina.
(Costituzione non precisata).

a) Gr. 2 di estere dietilsuccinilsuccinico intimamente mescolati con gr. 2-3 di o-fenetidina sono scaldati a 130-140° per qualche ora. Si nota un leggero sviluppo di alcool. Il liquido rosso-arancione formatosi si rapprende per raffreddamento in una massa rosso-arancione, la quale viene ripresa con circa 30 cm.³ di benzolo. Si hanno tre porzioni.

Porzione insolubile in benzolo. — E' filtrata e lavata sul filtro abbondantemente con benzolo fino a decolorazione. Cristallizzata dall'acido acetico concentrato a caldo fornisce gr. 0,2-0,3 di aghetti bianchi-setacei di di.o.fenetidinurea.

Porzione poco solubile in benzolo. — Dalla soluzione benzolica iniziale filtrata si distilla circa ¹/₃ del benzolo. Precipitano piccole quantità di una sostanza gialla cristallina, che ricristallizzata da diversi solventi organici ha il p. f. variante tra 178° e 183°.

Dall'alcool cristallizza in aghetti gialli riuniti a piccoli mammelloni leggerissimi, poco solubili in benzolo, abbastanza in alcool ed in acido

acetico concentrato, insolubili negli acidi, solubili nella potassa caustica bollente.

Porzione molto solubile in benzolo. — Per cauta aggiunta di ligroina alla soluzione benzolica residua precipitano gr. 0,5-0,6 di aghetti rosso-arancione col p. f. 151-152° di estere dietil.p.di.o.fenetidinterettalico.

b) Gr. 2 di estere dietilsuccinilsuccinico e gr. 1 di o.fenetidina sono scaldati con circa 15 cm³. di p-xilolo a 125-130°, per 6-8 ore. Si nota lo sviluppo di alcool. A reazione avvenuta si distilla il p-xilolo a pressione ridotta. La massa giallo-arancione è trattata come in *a*). Si ottengono:

gr. 0,5-0,6 di sostanza gialla col p. f. 177-179°.

gr. 0,1-0,2 di di.o.fenetidinurea col p. f. 220-221°.

piccole quantità di estere dietil.p.di.o.fenetidintereftalico col p. f. 150-151°. Dopo purificazione ha il p. f. 152°.

c) Si procede in tutto come in *b*), eccetto che si riscalda a 140-150°. Si ottengono:

Gr. 0,2-0,3 di sostanza gialla col p. f. 180-181°.

Gr. 0,3-0,4 di di.o.fenetidinurea col p. f. 220-221°.

Osservazione. — In modo simile si preparano le sostanze gialle seguenti.

Sostanza gialla della p.fenetidina.

(Costituzione non precisata).

Aghetti gialli riuniti in mammelloni leggerissimi col p. f. tra 163-168°. Proprietà come la sostanza gialla della o.fenetidina.

Sostanza gialla della p.anisidina.

(Costituzione non precisata).

Aghetti gialli riuniti in mammelloni col p. f. tra 182-187°. Proprietà come le sostanze gialle precedenti.

Estere dietil.p.dibenzoil.p.di.o.fenetidintereftalico (for. VI).

Gr. 0,5 di estere dietil.p.di.o.fenetidintereftalico sono bolliti a ricadere a b. m. con circa 5 cm.³ di cloruro di benzoile, per circa 10-15 minuti, cioè fino a cessazione di sviluppo di acido cloridrico. Il liquido giallo-bruno è liberato dall'acido benzoico per distillazione in corrente

di vapore. Il residuo giallastro è ripreso con circa 15 cm.³ di benzolo caldo, addizionato con un po' di nero animale, filtrato e riprecipitato per cauta aggiunta di ligroina. Gr. 0,6 (circa l'84 % del teorico) di piccoli prismi giallo-biancastri col p. f. 249-251°, pochissimo solubili nella maggior parte dei solventi organici, insolubili in acido solforico e cloridrico concentrati e in alcali, solubili in acido nitrico, in benzolo ed in nitrobenzolo bollenti.

trov. %: C 71,63; H 5,89, N 4,15.

per $C_{42}H_{40}O_8N_2$ = 700 calc. : 72, ; 5,7 ; 4, .

Acido p.di.o.fenetidintereftalico (Form. VII).

Gr. 1 (1 mol.) di estere dietil.p.di.o.fenetidintereftalico è disciolto nella quantità occorrente di alcool caldo e scaldato a ricadere a b. m. per circa ½ ora con cm³. 5 di KOH al 10 % (più di 2 mol.). La soluzione giallo-verdastra è allungata con molta acqua e acidificata con acido cloridrico. Il precipitato è filtrato su filtro a pieghe, lavato, asciugato in stufa a 100° e disciolto in nitrobenzolo bollente. Col raffreddamento precipitano belle scagliette viola con riflessi metallici, aventi il p. f. 273° con decomposizione. Rendimento quasi teorico. È un acido pochissimo solubile nei solventi organici comuni, bibasico, che dà coi metalli alcalini e alcalino-terrosi sali di colore giallo-verdastro (sodio) o marrone-verdastro (potassio, litio, bario).

trov. %: C 66,1; H 5,79; N 6,65.

per $C_{24}H_{24}O_6N_2$ 436 = calc. : 66,–; 5,5; 6,4.

RIASSUNTO.

Quando nella condensazione dell'estere dietilsuccinilsuccinico con le arilamine primarie si scalda al di sopra di 120° si possono formare tre diverse sostanze cristalline: una intensamente colorata dall'arancione al rosso (l'estere dietil.p.diarilamintereftalico), una di colore giallo-intenso (di costituzione non precisata) ed una di colore bianco-setaceo (la diarilurea simmetrica). Di tali sostanze sono riportate le condizioni di formazione (rapporto arilamina: estere, temperatura, per fusione diretta o con p-xilolo come mezzo condensante).

In modo semplice e rapido sono stati preparati gli esteri dietil.p.diarilamin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalici allo stato puro, perfettamente bianchi e

ben conformati da poterne permettere lo studio cristallografico, onde decidere se sono o no isomorfi coi corrispondenti esteri dietil.p.diarilamintereftalici.

Le esperienze sono state eseguite sull'o- e p-fenetidina e sulla p.anisidina.

Infine sono stati preparati anche l'estere dietil.p.dibenzoil.p.di.o.fenetidintereftalico e l'acido p.di.o.fenetidintereftalico, fin'ora sconosciuti.

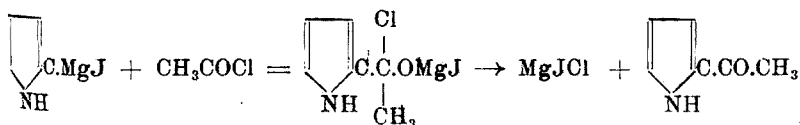
Napoli. — Ist. di Chim. org. e farm. della R. Università.

SANNA Andrea e CHESSA Giovanni. — Azione del cloruro dell'acido etilglicolico sui magnesilpirroli.

È noto come lo studio dei derivati del pirrolo, ed anche dell'indolo e carbazolo, sia stato notevolmente semplificato ed ampliato, mediante l'impiego, nella sintesi, di corrispondenti magnesilderivati ottenuti da B. Oddo (¹).

Questi composti sono dotati infatti di grande reattività, e particolarmente importante è il loro comportamento verso i cloruri acidi, ottenendosi prodotti a funzionalità chetonica mentre con le comuni combinazioni magnesiache di Grignard si hanno alcooli terziari.

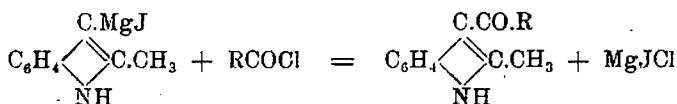
Sciegliendo, come esempio, la reazione tra il cloruro di acetile ed il magnesilpirrolo, l'andamento della reazione venne dallo stesso A. così spiegata:

$$C_4H_3(NH).C.MgJ + CH_3COCl = C_4H_3(NH).C.C(Cl)(CH_3).OMgJ \rightarrow MgJCl + C_4H_3(NH).C.CO.CH_3$$

Si forma cioè in un primo tempo un prodotto di addizione mentre la parte minerale si elimina in un secondo tempo.

Il gruppo organo-metallico si può introdurre nel pirrolo e nell'indolo anche quando più atomi di carbonio siano alchilati, non però se un alchile od un arile si trovi nell'azoto (²).

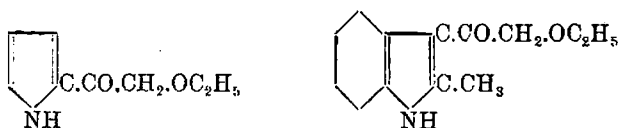
(¹) Rend. Accad. Linc., giugno 1923. (²) *B. Oddo*, questa Gazzetta **44**, I, 706 (1914).

È stato preparato così fra gli altri, il magnesilmetilchetolo il quale reagisce con i cloruri acidi con meccanismo di azione affatto identica al magnesilpirrolo, fornendo derivati sostituiti in β:

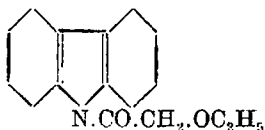
$$C_6H_4\langle C(MgJ)=C.CH_3 \rangle NH + RCOCl = C_6H_4\langle C(CO.R)=C.CH_3 \rangle NH + MgJCl$$

mentre il corrispondente isomero all'azoto, anche operando a bassa temperatura, non si forma che in tracce. Nel carbazolo invece che ha tutte le posizioni del nucleo tetrolico occupate, l'introduzione del gruppo organo-metallico avviene stabilmente all'azoto.

Pertanto noi ci siamo proposti di arrivare a cheto-alcooli non ancora conosciuti e, seguendo alcune indicazioni date al riguardo dallo stesso A. ([3]), abbiamo voluto anzitutto studiare l'azione del cloruro dell'acido etilglicolico che ci avrebbe dovuto fornire, reagendo sul magnesilpirrolo e sul magnesilmetilchetolo rispettivamente i due seguenti interessanti termini:

C.CO.CH₂.OC₂H₅ — NH

$$C_4H_3NH.C.CO.CH_2.OC_2H_5 \qquad C_6H_4\langle C(CO.CH_2.OC_2H_5)=C.CH_3 \rangle NH$$

Ed infatti, come vedremo meglio nella parte sperimentale, le esperienze corrisposero pienamente alle previsioni.

Abbiamo poi fatto reagire lo stesso cloruro acido sul magnesilcarbazolo per avere il prodotto a tipo uretanico:

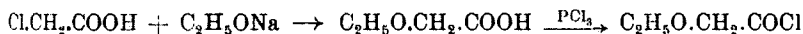
$$(C_6H_4)_2N.CO.CH_2.OC_2H_5$$

ed anche in questo caso siamo riusciti nell'intento per quanto, lo diciamo subito, con rendimenti molto scarsi data la facilità con cui il prodotto stesso si idrolizza.

Non trovandosi il cloruro dell'acido etilglicolico in commercio, è stato necessario prepararlo in laboratorio. A tale scopo ci siamo serviti

([3]) *B. Oddo*, l. c. 88.

del metodo proposto da Heintz eseguendo però le distillazioni a pressione ridotta, ciò che ci ha consentito di raggiungere un ottimo rendimento.

Essendo il metodo di preparazione abbastanza lungo, rinunciamo per brevità a descriverlo e rimandiamo alla memoria originale [1]; diremo solo che nelle linee generali esso è basato sul seguente schema di razioni:

$$Cl.CH_2.COOH + C_2H_5ONa \rightarrow C_2H_5O.CH_2.COOH \xrightarrow{PCl_3} C_2H_5O.CH_2.COCl$$

L'acido etilglicolico si purifica passando attraverso il suo sale di rame.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione del cloruro dell'acido etilglicolico sul magnesilpirrolo.

Il magnesilpirrolo si prepara, come è oramai noto, facendo reagire il pirrolo sulla soluzione eterea di magnesiletano. Abbiamo preferito però ottenerlo col secondo metodo indicato pure da B. Oddo, facendo cioè agire insieme il magnesio (gr. 2) con quantità equimolecolari di bromuro di etile (gr. 10,9) e di pirrolo (gr. 10,7) in presenza di etere anidro.

La reazione si inizia lentamente ma acquista subito tanta vivacità da rendere necessario un pronto raffreddamento, ciò che abbiamo fatto immergendo nell'acqua il pallone facente parte dell'apparecchio. Quando la reazione cominciò ad essere lenta si riscaldò a b. m. sino a completa dissoluzione del magnesio.

Preparato così l'α-magnesilpirrolo, sempre servendoci dello stesso apparecchio e tenendo il pollone immerso nell'acqua fredda, abbiamo introdotto nello stesso, a poco a poco ed agitando con frequenza gr. 10,5 di cloruro d'acido etilglicolico, di recente distillato e disciolto in molto etere anidro. La reazione si inizia subito e con grande vivacità, si forma un precipitato violaceo la cui colorazione aumenta man mano di intensità.

Dopo avere introdotto tutto il cloruro acido, abbiamo lasciato a sè per qualche tempo alla temperatura ambiente, e successivamente riscaldata b. m. per mezz'ora circa.

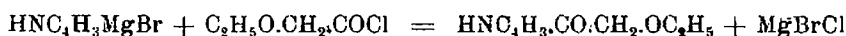
[1] *Heintz*, **poggendof'a annalen der Phisik und Chemie, CIX**, 331-489 (1870).

Dopo tale trattamento, il prodotto della reazione, che era completamente annerito, aggiunto di pezzettini di ghiaccio venne neutralizzato con soluzione di bicarbonato sodico ed esaurito con etere. Le soluzioni eteree riunite vennero filtrate, seccate sopra solfato sodico anidro e rifiltrate. Si può evitare in gran parte, l'annerimento del prodotto operando in corrente di idrogeno come appunto consiglia in casi simili lo stesso B. Oddo.

Dalla soluzione eterea, per allontanamento del solvente, si separò un liquido bruno denso e dotato di odore gradevole.

Tale liquido alla pressione ordinaria bolle sopra i 200° decomponendosi; alla pressione di cm. 10 di mercurio bolle attorno ai 173° e distilla sotto forma di un liquido incoloro mobile che col tempo ingiallisce prima e poi diviene nero ispessendo anche quando lo si tenga al riparo dall'aria e dalla luce.

La reazione tra il cloruro dell'acido etilglicolico ed il magnesilpirrolo può essere così schematicamente:

$$HNC_4H_3MgBr + C_2H_5O.CH_2.COCl = HNC_4H_3.CO.CH_2.OC_2H_5 + MgBrCl$$

Il prodotto della reazione sarebbe quindi l'etere etilico del pirril-α-chetometilcarbinolo. Se distillato di recente si presenta, si è detto, sotto forma di un liquido incolore e più denso dell'acqua nella quale è alquanto solubile: è solubilissimo invece in alcool, etere, benzolo e cloroformio, insolubile in etere di petrolio.

La soluzione acquosa, che assume in breve tempo colorazione verdastra, precipita in bianco con cloruro mercurico e col nitrato mercuroso; il precipitato con l'ebolizione assume colorazione bruno. Precipita pure con la soluzione jodo-jodurata, con acido tannico e con acido picrico solo dopo riposo. All'analisi ha dato i seguenti risultati:

trov. %: C 62,51; H 7,03; N 9,68.

per $C_8H_{11}NO_2$ calc. : 62,60; 7,10; 9,80.

La determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico, usando come solvente il benzolo, ha dato i seguenti risultati:

	C	Abbass. term.	M
1°	1,0650	0,37	146
2°	1,5062	0,53	144

Calcolato per $C_8H_{11}NO_2$ 153.

Accertata così la natura del composto da noi preparato, ne abbiamo tentato la saponificazione onde poter ottenere il cheto-alcool corrispondente, ma esso si mostra resistentissimo all'azione degli alcali che non lo alterano che pochissimo con formazione di una sostanza resinosa ; è sensibilissimo invece a quella degli acidi minerali; fra questi poi l'acido jodidrico lo resinifica istantaneamente; si ottiene un prodotto nero insolubile o quasi in tutti i solventi organici e che scaldato si decompone senza fondere. La stessa resinificazione si ottiene facendo bollire la soluzione in alcool diluito in presenza di poche gocce di acido solforico diluito.

Siamo riusciti invece a preparare il fenilidrazone, facendo reagire sull'etere etilico del pirril-α-chetometilcarbinolo la fenilidrazina disciolta in acido acetico al 50 %, e riscaldando a b. m. per circa un'ora. Il prodotto della reazione si mostra colorato in nero e dopo ripetute cristallizzazioni dà dei cristalli aciculari colorati in bruno-verdastro e fondenti a 163°.

La determinazione dell'azoto ha dato:

trov. %: 17,11.
per $C_{14}H_{17}ON_3$ calc. : 17,28.

Azione del cloruro dell'acido etil glicico sul β-magnesil-metilchetolo.

Seguendo il procedimento descritto per la preparazione dell'etere etilico del pirril-α-chetometilcarbinolo ed impiegando gr. 1-2 di magnesio, g. 5,4 di bromuro di etile e gr. 11,3 di α-metil-indolo, abbiamo fatto reagire sul α-metil-β-magnesil-indolo così preparato gr. 10,6 di cloruro dell'acido etilglicolico.

Anche in questo caso la reazione fra il composto magnesiaco ed il cloruro acido avviene con vivacità: si forma un precipitato giallo che passa successivamente al rosso, e, dopo riscaldamento a b. m. per mezz'ora alla temperatura di ebollizione dell'etere, al viola intenso.

Il prodotto della reazione, dopo il solito trattamento con ghiaccio e bicarbonato alcalino, ed eliminato il solvente, si presenta come una polvere intensamente colorata in rosso-viola, la quale dopo precipitazione con acqua dalla soluzione alcoolica e dopo varie cristallizzazioni dall'alcool bollente dà dei cristalli bianchissimi in forma di aghi raggiati e fondenti a 157°.

L'analisi elementare ha dato i seguenti risultati:

trov. %: C 71,52; H 6,88; N 6,39.
per $C_{13}H_{15}NO_2$ calc. : 71,88; 6,91; 6,45.

La determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico usando come solvente l'acido acetico ha dato:

	C	Abbass. term.	M
1°	0,6710	0,13	201
2°	0,9032	0,17	207

Calcolato per $C_{13}H_{15}NO_2$ 217.

Il composto è insolubile in acqua, poco solubile nel benzolo e nell'alcool freddo, solubile in acido acetico glaciale ed in alcool bollente.

La soluzione in alcool diluito precipita lentamente in rosso con nitrato mercuroso. Si mostra molto stabile all'azione degli alcali, dopo ore di ebollizione con soluzione alcoolica di idrato potassico non si alterò affatto, gli acidi minerali a freddo non lo alterano sensibilmente.

Allo scopo di accertare la funzione chetonica abbiamo preparato il fenilidrazone riscaldando a b. m. per circa 2 ore il composto da noi ottenuto con la fenilidrazina in soluzione di acido acetico al 50 %. Abbiamo così ottenuto dei cristalli prismatici fondenti a 90°.

La determinazione dell'azoto a dato:

trov. %: 13,53.

per $C_{19}H_{21}N_3O$ calc. : 13,68.

Azione del cloruro dell'acido etilglicolico sul magnesilcarbazolo.

Abbiamo preparato il magnesilcarbazolo preparando prima il bromuro di magnesio etile con gr. 1 di magnesio e gr. 4,87 di bromuro di etile in presenza di etere anidro. Successivamente abbiamo aggiunto sul reattivo così preparato, gr. 6,86 di carbazolo riscaldando sino a reazione completa: ha luogo sviluppo gassoso ed alla fine si ottiene una soluzione quasi incolora che contiene depositata in fondo un olio verdastro.

Sul magnisilcarbazolo si è fatto poi cadere un eccesso (gr. 6) di cloruro dell'acido etilglicolico. Alla fine, dopo aver completato la reazione riscaldando a bagnomaria per circa 2 ore, si ottenne un precipitato bianco che, trattato prima con ghiaccio e neutralizzato esattamente con soluzione di bicarbonato sodico, venne esaurito con etere. Le soluzioni eteree riunite, dopo allontanamento del solvente hanno abbandonato una sostanza leggermente colorata in giallo e costituita in massima parte da carbazolo inalterato ed in piccola parte da una sostanza in cristalli aciculari.

Tutto il prodotto della reazione venne disciolto a freddo in acetone e precipitato con acqua. Il precipitato lavato e asciugato venne esaurito a freddo con ligroina; da quest'ultima, per spontanea evaporazione del solvente, si ottennero dei cristalli in forma di aghi prismatici co-

lorati leggermente in giallo e che abbiamo purificato con ripetute cristallizzazioni dall'alcool assoluto. L'analisi elementare a dato:

trov. %: C 75,76; H 5,84; N 5,36.
per $C_{16}H_{15}NO_2$ calc. : 75,88; 5,92; 5,53.

Il prodotto da noi estratto è l'etere etilico del N-chetoetilcarbinolo; infatti la sua soluzione in alcool diluito fatta bollire per pochi minuti con una traccia di idrato potassico si idrolizza completamente in carbazolo e acido etilglicolico, ed alla sua facile idrolizzabilità è dovuto del resto lo scarso rendimento della reazione.

Il prodotto ottenuto è solubile in acetone, alcool ed etere; la soluzione presenta fluorescenza azzurra; è insolubile in acqua; disciolto in acido solforico concentrato con uno goccia di bicromato potassico dà colorazione verde intensa. Il suo punto di fusione è di 70°.

Sassari. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Settembre 1927.

CREMONINI A. — **Sulla reazione di Doebner.**

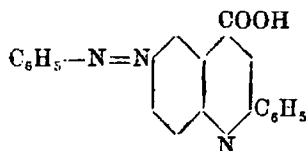
È noto come il rendimento in acido cinconinico, ottenuto, secondo Doebner (1) condensando una ammina primaria aromatica con benzaldeide ed acido piruvico, varî assai al variare della natura dell'ammina impiegata: è massima col *m*-ammino fenolo (57 % del teorico) (2); di poco inferiore coll'anilina (53 %) (3); nullo o assai piccolo con le cloro-aniline, nitro-aniline e con gli acidi ammino-benzoici (4).

Per consiglio del prof. Ciusa ho voluto conoscere quale rendimento si ottenga impiegando come ammina primaria, un ammino-azoderivato. La preparazione di un derivato azoico dell'acido fenil-cinconinico poteva presentare un certo interesse anche per la conoscenza dei derivati azoici della chinolina, scarsamente noti.

Pure dal punto di vista farmacologico lo studio degli acidi arilazo-fenil-cinconinici poteva apparire non del tutto inutile.

Come ammino-azoderivato fu impiegato il p-amminoazobenzolo: il rendimento in acido p-benzolazo-α-fenil-γ-chinolin carbonico:

(1) *Doebner* und *Miller*, Ber., **14**, 28-12; **16**, 1664-2465; **17**, 1698-1712; *C. Bejer*, Journ. prat. Ch., **33422**; *Rohde*, Ber., **20** (1911); *Miller*, Ber., **24**, 1720; **25**, 2072; *Biseler*, Bern., **25**, 2864; *Blaise* et *Marie*, Bull. (4), 3, 671; *Jones* and *Evans*, J. Chem. soc., **99**, 334; **101**, 1389. (2-3) Ann. Chem. Pharm., **241-242**, p. 265. (4) Ann. Chem. Pharm., **281-282**, p. 2.

$$C_6H_5-N=N-C_9H_4N(COOH)(C_6H_5)$$

è stato soltanto del 3 % del teorico. (Per la preparazione di altri azoderivati, vedi avanti).

PARTE SPERIMENTALE.

Si prepara dapprima il benzilidenamminoazobenzolo sciogliendo in cmc. 350 di alcool a b. m. con refrigerante a ricadere gr. 19,7 di amminoazobenzolo e aggiungendo gr. 10,6 di benzaldeide assieme a poco acido acetico glaciale (5).

Si lascia bollire la massa a ricadere per circa due ore, indi dopo raffreddamento, si filtra alla pompa, e si cristallizza il prodotto dall'alcool.

È noto che, per ottenere gli acidi cinconinici, si possono seguire due vie: secondo Doebner si procede all'aggiunta dell'ammina al miscuglio dell'aldeide e dell'acido piruvico, sciolti in alcool: secondo Simon (6), si parte da prodotto di condensazione dell'ammina con l'aldeide, a cui si aggiunge acido piruvico.

Per ottenere l'acido α-fenil-4-benzolazocinconinico si è seguito il metodo del Simon; per ottenere gli altri prodotti, invece è stato adottato il metodo di Doebner.

Gr. 28,5 di benzilidenamminoazobenzolo si sciolgono a b. m. con refrigerante a ricadere, in circa 250 cc. d'alcool a 95°, aggiungendo poi alla soluzione così ottenuta gr. 8,8 di acido piruvico e lasciando bollire il tutto per circa 6 ore.

Già durante l'aggiunta dell'acido piruvico, si forma un precipitato rosso-aranciato che aumenta fino ad impedire la regolare ebullizione. A reazione avvenuta si filtra, si lava a fondo con alcool, indi, dalla massa così ottenuta, si estraggono con ammoniaca i prodotti di natura acida.

Il liquido ammoniacale risultante si concentra e si tratta infine con piccolo eccesso di acido acetico diluito. Precipita così l'acido α-fenil-4-benzolazocinconinico che si purifica sciogliendolo in ammoniaca e precipitandolo con acido acetico diluito.

trov. %: C 74,92; H 4,62; N 11,89 11,93.

per $C_{22}H_{15}O_2N_3$ calc. : 74,78; 4,44; 11,89.

(5) Ann. 329, 221; *C. Blatt*, 2, 1428 (1903). (6) Compt. rend., 144, 138-1275; Ann. Ch. Phys., 13, 8me serie p. 361.

Questo acido α-fenil-4-benzolazo-cinconinico si presenta sotto forma di polvere giallo-rossa fondente a 248° con decomposizione [7].

Si scioglie nelle soluzioni degli idrati e carbonati alcalini e nell'ammoniaca con colorazione gialla. Si scioglie in acido solforico con colorazione rosso rubino che per diluizione con molta acqua diventa rosso-violetta.

Insolubile in acqua e pochissimo in alcool a freddo, si scioglie un poco in alcool a caldo colorandolo in giallo.

Per aggiunta di un acido minerale alla soluzione alcalina convenientemente diluita, l'acido azocinconinico non precipita ma si scioglie con colorazione rosso-violetta; per alcalinizzazione si ripristina il colore giallo. La colorazione rosso-violetta è dovuta alla formazione di un sale: infatti se la precipitazione dell'acido fenilazocinconinico dalle sue soluzioni alcaline concentrate si fa anzicchè con acido acetico diluito con acido cloridrico anche diluito il precipitato è rosso e dopo seccato fonde a 210° anzichè 248°, contiene acido cloridrico ed all'analisi dà numeri che corrispondono con quelli richiesti da un cloridrato con una molecola e mezzo di acqua di cristallizzazione.

trov. %: N 9,89; H_2O 6,09.

per $C_{22}H_{15}O_2N_3.HCl\ 1^1/_2\ H_2O$ calc. : 10,08; 6,48.

Questo cloridrato è poco solubile in acqua, si scioglie negli alcali con colorazione gialla; dalla soluzione alcalina concentrata per aggiunta di acido acetico diluito si ha l'acido fondente a 248°.

Se questo cambiamento di colore nella formazione del cloridrato sia accompagnato da un cambiamento nella costituzione, o se sia dovuto ad una semplice alocromia non è stato stabilito; anche per la piccola quantità di sostanza a disposizione.

Come si disse la quantità di acido cinconinico ottenuto in ogni preparazione non ha mai oltrepassato 1 grammo ciò che corrisponde ad un rendimento del 3 % del teorico. La massima quantità del prodotto della reazione è la parte insolubile negli alcali. Questa sostanza lavata a fondo con acqua, seccata e cristallizzata dal toluolo sino a punto di fusione costante, si presenta sotto forma di tavolette giallo-oscure fondenti a 238°; è poco solubile nei vari solventi organici anche a caldo.

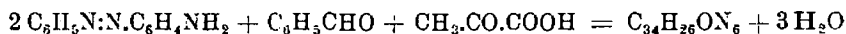
I dati dell'analisi corrispondono a quelli richiesti dalla formula $C_{34}H_{26}ON_6$:

trov. %: C 76,20; H 4,76; N 15,85.

per $C_{34}H_{26}ON_6$ calc. : 76,36; 4,86; 15,73.

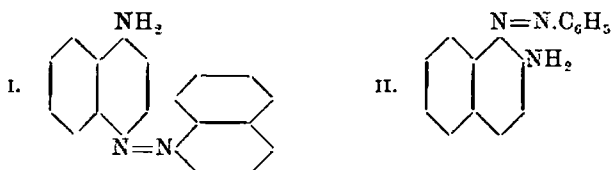
[7] Con gli acidi minerali questo composto si comporta come un indicatore paragonabile all'arancione di metile.

La formazione di questo composto secondo l'equazione:

$$2\,C_6H_5N{:}N.C_6H_4NH_2 + C_6H_5CHO + CH_3.CO.COOH = C_{34}H_{26}ON_6 + 3\,H_2O$$

e corrisponde alla condensazione pirrolidonica di Borsche (8).

Sempre allo stesso scopo furono condensati l'1-amminonaftalina-4-azo-α-naftalina (I) e il 2-amminonaftalina-1-azobenzolo (II) rispettivamente coll'acido piruvico e la benzaldeide.

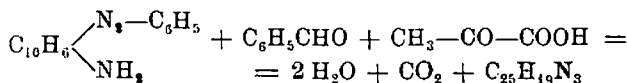
I. [formula di struttura: naftalina con NH_2 e $N{=}N$-naftile]

II. [formula di struttura: naftalina con $N{=}N.C_6H_5$ e NH_2]

Dal composto primo, operando nel modo solito, si riuscì ad isolare gr. 0,1 di una sostanza di carattere acido e che purificata come per il composto precedente, si presenta sotto forma di polvere cristallina castagno-scuro fondente a 238°. Una determinazione d'azoto dà numeri che concordano con quelli richiesti dall'acido (α)-naftalinazonafto-α-fenilcinconinico corrispondente a:

trov. %: N 9,44.
per $C_{30}H_{19}O_2N_3$ calc. : 9,27.

Il rendimento in acido cinconinico è del 0,75 % del teorico: il resto è formato da un miscuglio di differenti sostanze che non furono studiate.

Dal composto (II) condensato al solito modo con aldeide benzoica ed acido piruvico in quantità equimolecolari si ottiene una sostanza sotto forma di aghetti leggermente colorati in rosso e che purificata dal benzolo fonde a 197°. I dati dell'analisi corrispondono a quelli di una stiril-fenil-naftotriazina secondo l'equazione:

$$C_{10}H_6\begin{cases}N_2-C_6H_5\\NH_2\end{cases} + C_6H_5CHO + CH_3-CO-COOH = \\ = 2\,H_2O + CO_2 + C_{25}H_{19}N_3$$

trov. %: C 82,98; H 5,60; N 11,57.
per $C_{25}H_{19}N_3$ calc. : 83,10; 5,26; 11,63.

Non fu ulteriormente studiato.

Le ricerche sugli acidi azocinconinici saranno continuate.

Bari. — Istituto di Chimica-farmaceutica della R. Università. Novembre 1927.

(8) Ber. 41, 3884; 42, 4072.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1928 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

ZAMBONINI Ferruccio e CAGLIOTI Vincenzo. — Ricerche chimiche sulla rosterite di San Piero in Campo (Isola d'Elba) e sui berilli in generale.

Nel 1880, il prof. Giuseppe Grattarola [1] descrisse una varietà notevole di berillo dell'Isola d'Elba, che propose di chiamare *rosterite*, in omaggio al prof. Giorgio Roster, medico ed igienista valoroso, ma anche raccoglitore intelligentissimo dei minerali elbani, che ebbe appunto a rinvenire la nuova varietà di berillo in un filone granitico di S. Piero in Campo, da lui scavato.

In base alla descrizione del Grattarola, la rosterite aveva di caratteristico il presentarsi in tavolette secondo la base, generalmente riunite in modo più o meno regolare per la base. Il colore era roseo, e le proprietà ottiche erano nettissimamente quelle di trigeminati sensibilmente rombici, analoghi a quelli di aragonite.

Il Grattarola eseguì tre analisi di rosterite: due (I e II) sulla parte periferica di un berillo roseo che superficialmente era formato da rosterite tipica, mentre la parte centrale (analisi III) era di berillo roseo comune, ed una su un piccolo cristallo tipico di rosterite (IV).

	Rosterite I	Rosterite II	Berillo roseo III	Rosterite IV
H_2O	n. det.	3.07	2.32	2.03
SiO_2	61 97	60 26	62.88	61.34
Al_2O_3	21.93	21.18	17.09	23.20
BeO	8.62	9.71	15.97 [2]	8.81
CaO	0.42	2.55	2.99	2.19
MgH	1.26	1.57	2 62	0.50
K_2O	n. det.	0.58	n. det.	
Na_2O		n. d.		1.00
Li_2O		reaz. assai distinta		
	94.20	98.92	103.87	99.07
Peso spec.	2.77	2.24	2.77	2.75

Come si vede, questi risultati non possono, certamente, considerarsi come soddisfacenti: da un lato, il metodo usato per la separazione del-

[1] Rivista Scient. Industriale, 19 (1880). [2] Questo risultato è considerato dal Grattarola come assai incerto.

l'alluminio dal berillio (quello, cioè, fondato sull'impiego dell'acido solforoso) non è esatto, dall'altro la determinazione dei metalli alcalini appare del tutto insufficiente. Ora, il fatto che la rosterite risulta contenere biossido di silicio ed ossido di berillio in quantità notevolmente inferiori a quelle richieste dalla formula del berillo tipico, fa appunto pensare alla possibile presenza dei metalli alcalini in quantità considerevoli. Quando il Grattarola eseguì le sue ricerche sulla rosterite, soltanto in pochi berilli si era riconosciuto e determinato un piccolo contenuto in metalli alcalini, generalmente inferiore all'1 % di ossidi dei detti metalli. Pochi anni dopo, però, Penfield, specialmente insieme al suo allievo Harper ([3]), scoprì che i metalli alcalini vanno considerati come costituenti normali dei berilli, e che la somma $Na_2O + Li_2O + Cs_2O$ può giungere fino a 5,91 % (berillo di Hebron). Sempre nel berillo di Hebron, H. L. Wells ([4]) trovò $Na_2O + Li_2O + Cs_2O = 6{,}33$ %.

Queste indagini, però, non richiamarono molto l'attenzione degli studiosi intorno ai berilli ricchi in metalli alcalini, attenzione che divenne viva, dopo che nel 1908 V. N. Vernadsky descrisse, sotto il nome di vorobievite ([5]) in onore del giovane e valente mineralista russo Vorobiev, un berillo fortemente cesifero (3,10 % Cs_2O) ([6]) e litinifero (1,39 %) Li_2O) della Lipovka, negli Urali. Subito dopo, cominciarono le indagini di Lacroix ([7]) sui berilli cesiferi malgasci, le quali, insieme a quelle di Ford ([8]), di Lacroix e Rengade, di Duparc e dei suoi collaboratori ([9]) servirono a precisare le relazioni che esistono fra la presenza dei metalli alcalini e le proprietà fisiche dei berilli.

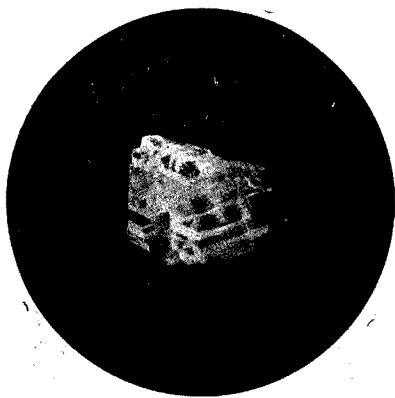
In tutte queste ricerche, non è mai fatta parola della rosterite, probabilmente a causa dell'essere stata considerata, sia da Dana che da Hintze, nei loro grandi Trattati, come un berillo alterato. In realtà, uno di noi (F. Z.), avendo avuto occasione di osservare, anni fa, la rosterite tipica di Grattarola, si persuase facilmente che si trattava di un minerale del tutto inalterato ([10]), il quale per l'*habitus* tabulare secondo

([3]) Amer. Journal Sc., 32, 110 (1886) ([4]) *System of Mineralogy of J. D. Dana*, 6.th Ed. by E. S. Dana, 407 (1892). ([5]) Si pronunzi varabioffite. ([6]) Travanx Mus. Géol. Pierre le Grand, 2, 81 (1908). ([7]) Si trovano tutti riassunti in *Minéralogie de Madacascar*, I, 545 (1922). ([8]) Amer. Journ. Sc., 30, 128 (1910). ([9]) Bull. Soc. franc. min., 33, 53 (1910); 34, 131, 239 (1911). ([10]) Nel suo *Catalogo della collezione elbana del Museo di Mineralogia di Firenze* il Millosevich considerò la rosterite come una varietà di berillo, e riconobbe nei suoi cristalli tabulari, di colore dal rosso carnicino al roseo chiaro quasi incolore, le due combinazioni $\{0001\}\ \{10\bar{1}0\}$ e $\{0001\}\ \{10\bar{1}0\}\ \{11\bar{2}1\}$. Di giacimenti ricordò Facciatoia e Grotta d'Oggi a S. Piero, Catri a S. Ilario.

la base dei suoi cristalli, faceva pensare ai berilli alcalini della Lipovka (*vorobievite*) e del Madagascar.

Soltanto nuove indagini chimiche potevano stabilire se questo ravvicinamento era fondato o meno, ma la rarità della rosterite rende assai difficile il riunire una quantità sufficiente di materiale per l'analisi.

Fig. 1

Il prof. Grill donò ad uno di noi alcuni piccoli cristallini di rosterite di Facciatoia, e dall'ing. Bazzi fu possibile acquistare un bellissimo gruppo di cristalli tabulari di rosterite (fig. 1), provenienti dai filoni di San Piero in Campo, senza altra più precisa indicazione. Questo gruppo di cristallini, di un magnifico color roseo, pesava circa gr. 0,4 e costituì la parte essenziale del materiale da noi usato per le indagini chimiche, dato che i cristallini del prof. Grill, assai belli e nitidi, non pesavano che qualche centigrammo appena.

I cristalli da noi esaminati avevano il caratteristico aspetto, descritto dal Grattarola. Erano, cioè, tabulari secondo la base, e limitati dalle faccie del prisma $\{10\bar{1}0\}$, generalmente associate a quelle, molto esili, del prisma inverso $\{11\bar{2}0\}$. Le faccie del prisma $\{10\bar{1}0\}$ sono di solito spezzettate, più regolari appaiono quelle di $\{11\bar{2}0\}$. Le faccie della base sono nettamente poliedriche: in certi cristalli, ciascuna è costituita da una piramide ottusissima a sei facce. In un bel cristallo sciolto di Facciatoia, con lo spessore di mm. 1,317 e nel quale la distanza fra due lati paralleli, opposti, dell'esagono base misurava mm. 4,75, erano presenti anche alcune faccette piccolissime di bipiramide $\{h.h.\overline{2h}.l\}$. Una di esse ha permesso delle misure abbastanza attendibili:

$$(11\bar{2}0) : (h.h.\overline{2h}.l) = 66^{\circ}19'$$

(11$\bar{2}$0) dava una nitida immagine, e la faccia di bipiramide una molto pallida, ma sempre puntabile, tanto che, a nostro avviso, l'errore nella misura non può superare i 10'. Ora, nel berillo, l'angolo **(11$\bar{2}$0) : (11$\bar{2}$2)** $= 63^{\circ}29'$, e perciò la nostra bipiramide non si può identificare con la (11$\bar{2}$2) del berillo. Riferendoci alla costante proposta da

Kokšarov per quest'ultimo minerale ($c = 0,4989$), la bipiramide osservata da noi nella rosterite avrebbe il simbolo, complicato, $\{11.\ 11.\ \overline{22}.\ 25\}$, di una vicinale a $\{11\bar{2}2\}$. Per $(11\bar{2}0) : (11.\ 11.\ \overline{22}.\ 25)$ si calcola, in buon accordo con il valore misurato, 66°18'.

Tra la faccetta (h.h. $\overline{2h}$. l) della quale abbiamo parlato e la base vi è una esilissima faccettina di un'altra bipiramide esagonale di secondo ordine, la quale, però, non ha permesso che misure a bagliore.

Fig. 2 Fig. 3

In base alle proprietà ottiche, il Grattarola aveva esattamente posto in evidenza il carattere pseudoesagonale della rosterite. Le nostre indagini confermano i risultati del Grattarola nel miglior modo. È certo, che, esaminando della lamine basali di rosterite senza preconcetti, è impossibile considerare questo minerale come esagonale: nessuno può sfuggire, invece, alla conclusione che si ha a che fare con una sostanza spiccatamente ipoesagonale dal punto di vista geometrico ([11]), ma di simmetria reale tutt'al più rombica e, anzi, verosimilmente monoclina. Ciascun cristallo, apparentemente unico, rappresenta un tipico trigeminato, come risulta assai bene dalle microfotografie, riprodotte nelle figg. 2 e 3, le quali ci mostrano la nitida divisione in sei settori, che si osserva sulle facce della base di due cristallini di rosterite fra i nicol incrociati, in luce parallela. Come si vede, i sei settori hanno un vertice comune nel centro della sezione e ciascuno come base uno dei lati del prisma esagonale che limita lateralmente i cristalli di rosterite. Due settori opposti

([11]) Gli angoli fra due facsie contigue del prisma $\{10\bar{1}0\}$ sono vicinissimi a 60°.

al vertice estinguono all'incirca contemporaneamente, ma è da osservare che l'estinzione non è mai o quasi mai completa, e che la struttura di ogni settore è molto complessa, come risulta anche dalle figure. Specialmente ricorrendo alla lamina di gesso, si vede benissimo come in ogni settore si abbiano parti con differente orientazione ottica. In luce convergente si scorge che da ciascun settore emerge, all'incirca normalmente, la bisettrice *negativa* di un angolo degli assi ottici un po' variabile, ma, in ogni caso, abbastanza caratteristico. 2E è stato misurato al microscopio (per la luce del sodio), col micrometro oculare a vite: nel cristallo della fig. 2 si sono trovati, nelle tre coppie di settori i valori seguenti: 2 E = 18°20′; 20°0′; 17°10′. Nel cristallo rappresentato nella fig. 3, invece, si è avuto: 2 E = 22°20′; 21°40′; 19°37′. Valori dello stesso ordine di grandezza si sono misurati in altri cristalli. In ogni settore, il piano degli assi ottici è, per lo più, quasi parallelo a quello spigolo di combinazione della base col prisma esagonale $\{10\bar{1}0\}$, che limita all'esterno il settore. Non di rado, però, il piano degli assi ottici forma un angolo di alcuni gradi con lo spigolo in questione, e nella medesima lamina basale, possono aversi settori nei quali il piano degli assi ottici è parallelo al lato esterno del settore ed altri nei quali, invece, forma con esso un angolo che in un caso è risultato di 10°. Osservazioni corrispondenti a queste nostre sono state già fatte dal Grattarola, ed in pieno accordo conducono a pensare che gli individui costituenti i trigeminati di rosterite non sono rombici, come credeva Grattarola, ma, invece, più verosimilmente monoclini.

I cristalli di rosterite presentano quasi sempre un orlo uniassico o quasi. Nel cristallo della fig. 2 questo orlo è esilissimo: in quello della fig. 3, al contrario, ha uno spessore maggiore.

Misure degli indici di rifrazione, nel cristallo della fig. 2, hanno dato:

$$n_p = 1{,}583. \qquad n_g = 1{,}590. \qquad n_g - n_p = 0{,}007.$$

n_m è vicinissimo a n_g: col compensatore di Babinet si è misurato nel cristallo della figura 2 $n_p - n_m = 0{,}00005$, in quello della figura 3: $n_p - n_m = 0{,}00008$.

2 V oscilla, perciò, in base ai valori misurati di 2 E, tra un minimo di $10^0\,{}^3/_4$ ed un massimo di 14°.

Il peso specifico, determinato col metodo della sospensione in tre diversi cristallini, ha dato i seguenti valori: 2,761; 2,764; 2,768, molto

concordanti fra di loro, ed assai prossimi a quelli trovati dal Grattarola (2,75 per un cristallino di rosterite tipica, 2,77 e 2,74 per la rosterite formante la parte periferica di un cristallo di berillo roseo comune.

Per i valori di n_p e di n_g, per il segno e l'altezza della birifrangenza, la rosterite si avvicina assai ai berilli, specialmente a quelli alcalini: d'accordo con questi ultimi è anche il peso specifico. Appariva, perciò, assai verosimile, che la rosterite fosse effettivamente una varietà di berillo, ma, non avendo noi potuto osservare, nei nostri cristalli, faccette di bipiramide corrispondenti a quelle ad indici semplici del berillo, poteva restare qualche dubbio intorno alla reale identità di struttura cristallina della rosterite e del berillo. Il prof. R. G. Levi, della R. Università di Milano, ha avuto la cortesia, della quale gli siamo assai grati, di eseguire per noi due röntgenogrammi Laue, nelle stesse condizioni, uno con una lamina basale di vorobievite, l'altro con una esile tavoletta di rosterite. La vorobievite ha dato uno splendido röntgenogramma: non così, invece, la rosterite, la quale, a causa della conformazione complessa delle sue faccie di base, ha fornito macchioline multiple, anzichè singole. Però, le posizioni e le intensità corrispondono perfettamente al Laue della vorobievite, sicchè non sussiste il minimo dubbio sulla identità di struttura cristallina del berillo e della rosterite.

La determinazione della composizione chimica della rosterite ha presentato non poche difficoltà, dovute principalmente alla scarsità di materiale. Noi, infatti, non avevamo che poco più di gr. 0,4 di sostanza. Sulla metà abbiamo determinato l'acqua per perdita di peso: si è disgregato il residuo della calcinazione col carbonato sodico, e si è proceduto con i metodi soliti, per i costituenti comuni. Quanto alla separazione dell'alluminio dal berillio, abbiamo preferito ricorrere al metodo di Renz, fondato sulla insolubilità dell'idrossido di berillio nell'etilammina, impiegando le cautele che uno di noi (V. Caglioti) ha trovato opportune, nel corso di indagini, che verranno quanto prima pubblicate, sulla separazione del berillio dall'alluminio. Calcio e stronzio furono pesati insieme: per la determinazione dello stronzio, data la quantità molto piccola di ossidi, si ricorse al metodo spettroscopico, in base a ricerche apposite da noi eseguite, ed atte a facilitare ed a rendere più pratica la determinazione dello stronzio e del bario nelle roccie e nei minerali che contengono soltanto traccie di questi elementi. Il bario fu separato nel liquido dal quale erano stati precipitati calcio e stronzio: il risultato gravimetrico fu controllato spettroscopicamente.

L'altra metà della rosterite disponibile per l'analisi fu impiegata per la determinazione degli alcali col metodo di L. Smith: il residuo della lisciviazione con acqua servì per ottenere un altro valore del be-

rillio. I metalli alcalini furono pesati insieme come cloruri: il litio e il sodio vennero separati dal potassio e dal cesio mediante l'acido cloroplatinico. Sia il litio. che il cesio furono dosati spettroscopicamente. Per il litio, come è noto, si fa uso corrente di questo metodo nelle analisi delle acque minerali, con risultati eccellenti, e non si comprende come mai, almeno per quel che ne sappiamo noi, non lo si impieghi anche nelle analisi delle roccie, nelle quali, finora, il litio è stato determinato molto raramente, appunto perchè i metodi gravimetrici, consigliati, per esempio, da uno specialista celebre come Hillebrand, richiederebbero, per dare risultati non illusori, l'attacco di quantità di roccia ben più considerevoli del mezzo grammo che di solito si impiega nella determinazione degli alcali col metodo di Smith.

Quanto al dosaggio spettroscopico del cesio in presenza del potassio ci siamo assicurati, con apposite ricerche, delle quali daremo conto fra breve, che è possibile ottenere risultati abbastanza soddisfacenti.

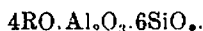
In base alle nostre indagini, la composizione della rosterite è la seguente:

		Rapporti molecolari		
SiO_2	60.42	—	1.002	6
Fe_2O_3	0.77	0.005	0.158	0.95
Al_2O_3	15.65	0.153		
BeO	13.21	0.526		
MgO	0.14	0.003		
MnO	0.74	0.010		
CaO	0.39	0.007		
BaO	0.19	0.001		
SrO	0.02	—	0 656	4
Na_2O	4.22	0 068		
Li_2O	0.43	0.014		
K_2O	2.25	0.024		
Cs_2O	0.91	0.003		
H_2O	0.84	0.047		
	100.18			

La nostra analisi differisce notevolmente da quella del Grattarola. Per la prima volta sono stati determinati esattamente i metalli alcalini nella rosterite, col risultato importante che la somma degli ossidi R'_2O (esclusa l'acqua) è molto più elevata di quanto credeva il Grattarola, e giunge, cioè, a 7,81 %. Invece, calcio e magnesio sono in quantità di gran lunga inferiore a quelle trovate prima di noi. Interessante è il ritrovamento del bario, dello stronzio e del cesio. La presenza di quest'ultimo, veramente, era prevedibile, ma non così, quella del bario e

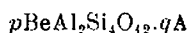
dello stronzio, due elementi che non sono stati, finora, dosati nei berilli alcalini. Anche degna di rilievo è la quantità relativamente considerevole di manganese, elemento che nelle analisi dei berilli non figura che raramente e come presente soltanto in traccie.

Quanto al ferro, ci è mancata la possibilità di eseguire la determinazione del ferro ferroso, sicchè abbiamo ammesso che tutto il ferro presente sia sotto forma trivalente. Così pure per il manganese non ci è dato di stabilire se, anzichè come MnO, sia stato contenuto nella rosterite allo stato di Mn_2O_3, come potrebbe apparire probabile in base al colore [12].

Riunendo insieme Be, Mg, Mn, Ba, Ca ed i metalli alcalini, dalla nostra analisi, risulta per la rosterite con grande approssimazione la formula:

$$4RO.Al_2O_3.6SiO_2.$$

Computando in RO anche l'acqua, la formula può considerarsi ancora immutata, perchè invece del rapporto 4 : 1 : 6 si ottiene l'altro 4,2 : 1 : 6.

Come è ben noto, la formula del berillo comunemente adottata è $3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$: anche coloro che si sono occupati della composizione dei berilli ricchi in metalli alcalini l'hanno accettata, ammettendo una sostituzione isomorfa di questi ultimi al berillio. Per quei berilli contenenti circa 2 % di H_2O ritenuta di costituzione, la formula, secondo Penfield, diventa $H_2O.3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$. V. Vernadsky ha scritto la formula del berillo:

$$pBeAl_2Si_4O_{12}.qA$$

nella quale $q : p \leq 2$ e $A = BeSiO_3$, BeH_2SiO_4, Na_2SiO_3. Cs_2SiO_3, Li_2SiO_3 ed analoghi. Nei vari esempi che egli illustra, però, $p + q$ ci riportano alla formula solita.

È merito di C. Doelter [13] l'avere di recente richiamato l'attenzione sul fatto che, in complesso, le analisi note poco si accordano con la formula comunemente accettata. Ed effettivamente, servendoci della rappresentazione grafica usata comunemente per i sistemi ternari, noi abbiamo potuto vedere facilmente che alcune analisi di berilli, che appa-

[12] È da osservare, però, che la causa della colorazione rosea più o meno intensa di certi berilli non può farsi risalire al manganese trivalente, perchè in parecchi di essi il manganese figura presente appena in traccie. [13] *Handbuch der Mineralchemie*, 3, 591.

rivano particolarmente degne di fede per la nota valentia e scrupolosità dei loro autori, si avvicinavano assai al rapporto 4 : 1 : 6 della rosterite.

Di fronte a questi risultati, appariva evidente la necessità di riprendere in esame la questione della composizione dei berilli, eseguendo con tutta la cura della quale siamo capaci poche, ma sicure analisi di berilli con tenue contenuto in metalli alcalini.

Grazie alla cortesia del prof. Eugenio Scacchi, abbiamo potuto disporre di un bellissimo berillo cilestrino, del peso di grammi 2,4 circa, perfettamente limpido e trasparente, lungo 4 cm. e largo 0,5; circa la provenienza, l'etichetta dava l'indicazione vaga di « Siberia ». Lo stesso prof. Scacchi ci ha donato alcuni grammi di piccoli, ma nitidissimi smeraldini di Muso. Una terza analisi fu eseguita su un cristallo corroso superficialmente di berillo nobile, giallo-verdolino pallido, delle pegmatiti di Pisek, in Boemia, che era stato donato alcuni anni fa ad uno di noi dal prof. F. Slavík.

Per le analisi si impiegarono gli stessi metodi usati per la rosterite. Il peso specifico fu determinato su vari frammentini mediante i liquidi pesanti.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

	Berillo di Siberia	R. M.	Berillo di Pisek	R. M.	Smeraldo di Muso	R. M.
SiO_2	65,25	1.082	65.87	1.092	65.26	1.082
Al_2O_3	17,84	0.1745	17.83	0.1745	17.60	0.1722
Fe_2O_3	0,13	0.0008	0.06	0.0004	0.09	0.0005
Cr_2O_3	—		—	—	0.077	0.0005
BeO	13,29	0.5295	13.05	0.5199	13.20	0.5259
CaO	0,83	0.0148	0.67	0.0119	0.69	0.0123
BaO	0,21	0.0013	0.15	0.0009	0.16	0.0010
SrO	0,06	0.0006	0.01	0.00009	0.015	0.00014
MgO	0,16	0.0039	0.14	0.0035	0.77	0.0191
K_2O	0,18	0.0019	0.26	0.0027	0.22	0.0023
MnO	0,02	0.0003	0.03	0.00042	0.06	0.0008
Na_2O	0,63	0.0102	0.43	0.0069	0.50	0.0080
Cs_2O	0,13	0.0004	—	—	-	—
Li_2O	0,10	0.0035	0.11	0.0037	0.105	5.0035
H_2O	0,98	0.0544	1.36	0.0755	1.84	0.1021
	99,81		99.97		100.58	
Peso spec.	2.686-2.690		2.689-2.693		2.690-2.693	
Media	2.688		2.691		2.691	

Queste nuove analisi sono interessanti sotto molti punti di vista. Intanto, in tutte e tre si sono trovati stronzio e bario, quest'ultimo, poi, in quantità non trascurabili; particolarmente notevole è la presenza di ambedue questi elementi nello smeraldo tipico di Muso. E poichè noi

abbiamo trovato sia lo stronzio, che il bario anche nella rosterite dell'isola d'Elba, appare probabile che questi due elementi, finora mai osservati, almeno per quanto ci consta, nei berilli e nello smeraldo, sieno molto diffusi se non addirittura sempre presenti, in questi minerali. Altrettanto è da dirsi per il litio, che si trova dosato e ricordato soltanto nei berilli ricchi in metalli alcalini e, specialmente, in cesio. Noi, invece, lo abbiamo rinvenuto in tutte e tre le varietà analizzate, benchè povere in metalli alcalini. Nello smeraldo è la prima volta che si dosa il litio.

Notevole è il tenore considerevole in magnesio dello smeraldo di Muso. Questo metallo è stato rinvenuto in quantità degne di attenzione in non molti berilli e, quel che peggio, sovente con dati contradittori. Così, per esempio, nel berillo di Limoges, J. H. Pollock ([14]) ha trovato appena 0,02 % MgO, mentre P. Lebeau ([15]) dà 0,55 a 0,61 % MgO. E poichè in molti berilli il magnesio figura addirittura assente, è lecito il dubbio che alcuni, almeno, dei valori più elevati per MgO dati dalle analisi sieno dovuti ad una incompleta precipitazione dell'alluminio e del berillio. Naturalmente, noi abbiamo posto la massima attenzione nell'assicurarci che il magnesio da noi trovato non mascherasse altri elementi, e proprio per lo smeraldo è interessante il fatto che il nostro valore conferma quello antico (0,90 % MgO) di B. Levy ([16]) al quale si deve uno studio molto importante sulla composizione chimica dello smeraldo di Muso. La sicura presenza di 0,77 % MgO nello smeraldo di Muso dimostra che, effettivamente, berillio e magnesio sono isomorfogeni, per quanto in grado molto limitato, come uno di noi ha illustrato di recente insieme a G. Carobbi ([17]). Del resto, la sostituzione isomorfa del magnesio e dello zinco al berillio nel minerale del quale ci occupiamo è stata affermata da P. Hautefeuille ed A. Perrey ([18]), i quali sono riusciti ad effettuarla nelle loro esperienze sintetiche, che hanno condotto alla riproduzione artificiale del berillo.

Tutte e tre le nostre analisi presentano una notevole, per quanto variabile quantità di acqua. Già non poche vecchie analisi di berilli avevano accertato l'esistenza nel minerale di quantità di acqua (determinata, di solito, come perdita di peso in seguito alla calcinazione) che superavano anche il 2 %. Si era, però, ritenuto generalmente che quell'acqua fosse dovuta ad una alterazione incipiente e, dovesse, perciò, trascurarsi nel calcolo della formula del minerale.

([14]) Trans. Roy. Soc. Dublin, [2], 8, 139 (1904). ([15]) C. r., **125**, 601 (1895). ([16]) Ann. Chem. phys., 53, 5 (1858). ([17]) *F. Zambonini* e *G. Carobbi*. Atti R. Accad. Linc., [5], 33, 2° sem., 218 (1924). ([18]) C. r., **106**, 1800 (1888).

S. L. Penfield [19] ritenne, invece, che l'idrogeno, eliminato ad alta temperatura sotto forma di acqua, fosse un costituente essenziale del berillo [20], tanto da scriverne la formula $H_2Be_6Al_4Si_{12}O_{37}$. Le ricerche analitiche del Penfield erano esatte: le sue conclusioni dànno, però, a pensare. Prima di tutto, molti berilli, anche contenendo acqua, restano molto al disotto di quanto richiede la formula di Penfield: questo è il caso delle nostre stesse nuove analisi. Inoltre, spesso il berillo contiene inclusioni liquide, anche numerose, costituite principalmente da acqua: un bell'esempio se ne ha nel berillo di Craveggia, studiato con cura da G. Spezia [21], il quale ha anche mostrato come l'eliminazione dell'acqua inclusa possa avvenire gradualmente, e richiedere anche temperature elevate, dovendo la tensione del vapore vincere la resistenza delle pareti delle inclusioni. Infine, contro le idee di Penfield sta, da un lato, il fatto che molti berilli contenenti acqua sono manifestamente in via di alterazione, dall'altro, la riproduzione per sintesi dello smeraldo e del berillo, ad opera di Hautefeuille e Perrier, di H. Traube [22] e, più recentemente, delle fabbriche di pietre preziose sintetiche, per via ignea, il che dimostra in modo inoppugnabile che il berillo e lo smeraldo possono ottenersi assolutamente privi di acqua.

E. T. Allen e J. K. Clement [23] hanno studiato la disidratazione del berillo di Alexander Co. N. C. con 2,54 % H_2O, stabilendo che alla temperatura di 800° l'eliminazione dell'acqua avviene con grande lentezza, senza influire sulle omogeneità del berillo. Perfino dopo il riscaldamento alla soffieria la polvere « possedeva tutte le proprietà del berillo ». Allen e Clement conclusero che l'acqua è da considerare come disciolta nel minerale.

Parecchi anni or sono, uno di noi (F. Z.) ebbe ad eseguire delle esperienze di disidratazione, rimaste, poi, inedite, sul berillo di Auburn, Maine e sulla vorobievite, che aveva avuto in dono dal prof. Vernadsky.

Il berillo di Auburn era perfettamente limpido, incoloro, non presentava la minima traccia di alterazione, e conteneva 2,63 % H_2O.

La polvere, tenuta nel forno elettrico a 860-870° subiva le seguenti perdite di peso:

[19] Loc. cit. [20] Le osservazioni di B. Lewy sullo smeraldo verranno ricordate in seguito. [21] Atti R. Acc. Sc. Torino, 17, seduta del 25 giugno 1882. [22] N. Jahrb. Min. 1894, I, 275. [23] Amer. J. Sc., 26, 101 (1908).

dopo ore	perdita di peso	dopo ore	perdita di peso
4	1,23 %	3	2,04 %
4	1,53 »	3	2,14 »
3	1,73 »	3	2,25 »
4	1,95 »	3	2,28 »

Come si vede, nelle prime ore la perdita aumenta rapidamente, per salire, poi, successivamente con grande lentezza. Non vi è dubbio, che se l'esperienza fosse stata continuata, si sarebbe raggiunta la disidratazione completa. È certo, che sopra gli 800° la velocità di disidratazione presenta un notevole incremento: in 8 ore di riscaldamento si è avuta una perdita di peso a 650° di 0,31 %, a 740° di 0,38 %, a 785° di 0,50 %. A temperature comprese fra 400° e 500° la perdita d'acqua è piccolissima; non raggiunge, in 16 ore, che 0,20 %.

La brusca variazione della velocità di disidratazione che interviene al disopra degli 800° non parla, a vero dire, in favore delle idee di Allen e Clement, secondo i quali l'acqua dei berilli sarebbe disciolta ([24]).

La vorobievite impiegata da uno di noi conteneva soltanto 1,43 % di acqua, mentre in quella analizzata da Nenadkevic vi era 1,92 % H_2O. Fu tagliata una laminetta parallela alla base, dello spessore di 0,5 mm.: in luce convergente presentava bellissima la caratteristica figura di interferenza delle sostanze uniassiche, senza la più piccola traccia di anomalie ottiche. In luce parallela la lamina restava perfettamente estinta in qualunque azimut fra i nicol incrociati. Tenuta per tre ore a 630° la lamina rimase perfettamente limpida e trasparente, ed esaminata al microscopio non presentano la minima variazione nella figura di interferenza, nè una qualsiasi traccia di anomalia ottica. Ulteriori riscaldamenti di due ore a 740° e di un'ora e mezza a 845° lasciarono la lamina ugualmente del tutto inalterata. La lamina si tenne, allora, per 75 minuti a 900°. Dopo il raffreddamento, si osservò che non era più perfettamente trasparente come prima, ma mostrava, invece, quà e là un lieve imbianchimento ed intorbidamento, nonchè delle fessurazioni. Al microscopio risultò che anche le porzioni più torbide erano sempre nettamente birifrangenti, e davano una nitida immagine assiale. La croce, però, si aprì leggermènte, ruotando la lamina: 2 E era molto piccolo, e non raggiungeva che pochi gradi, con massimo nella parte centrale della lamina e minimo agli orli, dove l'uniassicità era rimasta quasi perfetta. Il segno ottico era sempre negativo.

([24]) S'intende in quei casi nei quali l'acqua non è dovuta ad inclusioni o ad alterazione.

Un'altra ora di riscaldamento a 940-950° ridusse la lamina completamente opaca, smaltoidea. Fu, allora, molto assottigliata, ma divenne trasparente soltanto in modo imperfetto ed in alcune aree. Al microscopio si notarono molte fenditure, ad angolo di 120°, e parallele, perciò, agli spigoli di combinazione della base con le faccie di un prisma esagono. Le fessure avevano varia lunghezza, ma non giungevano mai ad attraversare tutta la sezione : in generale, erano piuttosto corte. In luce convergente, si vide con qualche difficoltà, perchè la sottigliezza della lamina rendeva meno nitidi i fenomeni, ma con certezza, che in alcune aree il minerale era ancora uniassico, con segno ottico negativo, mentre in altre la croce si sdoppiava in un piccolo angolo assiale.

Queste osservazioni nella vorobievite concordano con quelle di Allen e Clement, nel senso che il minerale, scaldato a temperatura elevata e, certamente, almeno in parte disidratato, conserva ancora le proproprietà ottiche del berillo. È da notare, però, che le lamine di vorobievite diventano opache, indizio sicuro di un qualche mutamento e, anzi, delle plaghe appaiono torbidiccie, come ramificate. Sembra, perciò, non giustificato e, sopratutto, non da estendersi a tutti i berilli senza accurata disamina, la conclusione tratta da Allen e Clement per il berillo di Auburn che, cioè, l'acqua di questo minerale sia da considerare come disciolta.

Il fatto di conservare le proprietà ottiche del berillo dopo la disidratazione non può, infatti, interpretarsi senz'altro come una prova che l'acqua eliminata non apparteneva alla costituzione del minerale. Noi abbiamo, in proposito, degli esempi oltremodo probanti. Basterà ricordare la brucite, studiata assai bene dal Rinne e dal Westphal ([25]), i quali hanno dimostrato che quel minerale, che è idrossido di magnesio trigonale, può perdere tutta l'acqua, conservando sempre, fino a disidratazione completa, il carattere ottico uniassico. Le stesse miche, come ha mostrato Brun ed è stato confermato da altri studiosi, possono venire disidratate, senza che le proprietà ottiche siano modificate in mode essenziale. Di fronte a tali esempi, è facile comprendere come la eliminazione della poca acqua (2 °/₀ ed anche meno) contenuta in certi berilli, anche se si tratta davvero di acqua di costituzione, non determini modificazioni di rilievo nella struttura cristallina e, di riflesso sulle proprietà ottiche.

Quanto allo smeraldo tipico di Muso, è merito di B. Lewy l'avere riconosciuto con grande precisione che esso contiene una quantità con-

([25]) Cfr. Inaug. Diss. Lepzig., 1913 di Westphal.

siderevole di acqua (da 1,65 a 2,15 %), che ritenne appartenente alla costituzione del minerale ([26]). La nostra nuova analisi, che è la più completa finora eseguita sullo smeraldo di Muso, conferma i risultati del Lewy, perchè noi abbiamo trovato 1,84 % H_2O, un valore, cioè, compreso fra quelli indicati da Lewy. E poichè anche Boussingault ([27]) ha rinvenuto 1,92 % H_2O nello smeraldo di Muso, dobbiamo concludere che questo minerale contiene *costantemente* una quantità di acqua vicina al 2 %. Lewy ebbe anche ad osservare che lo smeraldo, calcinato al rosso scuro, diviene incoloro, ed opaco. Noi possiamo confermare anche queste osservazioni del Lewy. Due piccoli smeraldi bellissimi, limpidi, di intenso colore, calcinati per tre quarti d'ora su una lampada Bunsen, in un crogiuolino di porcellana, sono diventati perfettamente opachi ed il loro colore era passato al verde celeste assai pallido, analogo a quello di molti berilli comuni. I due cristallini presentavano, inoltre, dopo il riscaldamento, una certa tendenza a fratturarsi parallelamente alla base. Sezioni sottili parallele a (0001) mostravano sempre la figura d'interferenza delle sostanze uniassiche negative, senza anomalie ottiche.

Noi abbiamo, perciò, che lo smeraldo di Muso si comporta come la vorobievite e, come per quest'ultima, così anche per lo smeraldo, il conservarsi delle proprietà ottiche non esclude che l'acqua eliminata appartenesse inizialmente alla costituzione del minerale, come aveva pensato il Lewy nel suo lavoro, che ebbe scarsa fortuna, per questa parte, perchè egli pubblicò l'analisi dello smeraldo, come se fosse stato un minerale anidro, trattando a sè la questione dell'acqua che da esso si eliminava con la calcinazione.

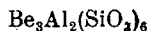
Non è, per altro, da escludersi che, in certi casi, l'acqua rinvenuta nei berilli sia dovuta ad una alterazione incipiente, così poco pronunciata, ancora, da non potersi manifestare con l'intorbidamento e la produzione di nuovi minerali. Sotto questo punto di vista, vale la pena di ricordare le vecchie esperienze di uno di noi ([28]), il quale ha dimostrato che la cordierite contiene spesso dell'acqua la quale si elimina soltanto ad alta temperatura, proprio come quei minerali nei quali si ammette da tutti l'esistenza di acqua di costituzione. Fu allora notato, che le cordieriti con quantità anche molto considerevoli di acqua (fino a 4,09 %) presentavano sempre la struttura cristallina, il pleocroismo, la trasparenza, caratteristiche della specie pura.

([26]) Il Lewy si è espresso precisamente così: « que l'émeraude renferme dans sa constitution une certaine quantité d'eau et une substance organique qui semble être un carbure d'hydrogène ». ([27]) C. r., 69, 1249 (1869). ([28]) *F. Zambonini. Contributo allo studio dei silicati idrati.* Atti R. Acc. Sc. Fis. Mat. di Napoli, (II.), 14, n. I, 42-44 (1908).

L'acqua contenuta nelle cordieriti in questione non poteva essere originaria, dato che essa avrebbe dovuto trovarsi in un numero variabilissimo di molecole rispetto al silicato anidro. E si soggiungeva: « Ma per quei minerali meno diffusi o meno studiati della cordierite e sopratutto per quelli che contengono quantità di acqua piuttosto piccole (2-3 % al massimo ed anche meno), diventa, dopo le osservazioni eseguite sulla cordierite, difficilissimo il decidere se la loro acqua è o no originaria. Nulla dice in proposito nè l'aspetto di minerale affatto inalterato, nè la presenza del pleocroismo, nè la apparente omogeneità, e nulla dice persino il modo col quale l'acqua viene eliminata. Assai spesso, specialmente negli ultimi venti anni, si è considerata come originaria e di costituzione la poca acqua contenuta in parecchi minerali, fondandosi sul fatto che al microscopio non era possibile scoprire traccia di alterazione e che l'acqua veniva scacciata solo a temperatura più o meno elevata. Dopo quanto si è visto accadere nella cordierite, è da ritenere come assai problematica la natura originaria dell'acqua di tali minerali, tanto più che in molti casi, trascurandola, si ottengono formule assai più semplici » ([29]).

Quanto è stato scritto da uno di noi nel 1908 intorno alla cordierite, si adatta perfettamente al berillo, e rende assai guardinghi intorno all'ufficio dell'acqua nel minerale, per il quale, indubbiamente, le possibilità sono molte. In una parte dei berilli, come dimostra l'esame microscopico, l'acqua è inclusa: in altri può essere disciolta o secondaria, mentre non può escludersi che in alcuni berilli sia di costituzione.

Il problema appare, perciò, particolarmente complicato e difficile. Nè deve credersi che, data la piccola quantità di acqua contenuta negli smeraldi e nei berilil, sia indifferente l'includerla o meno tra gli RO nel calcolo delle analisi. Una prova evidente dell'importanza dell'acqua si ha nelle nostra nuova analisi dello smeraldo di Muso. A seconda che noi riuniamo in RO i soli metalli bivalenti e quelli alcalini ovvero anche l'acqua, otterremo, come composizione in grammi molecole per cento rispettivamente i numeri delle colonne I e II, mentre la formula:

$$Be_3Al_2(SiO_3)_6$$

richiede quelli posti sotto III.

([29]) Che certi minerali possono contenere acqua, eliminabile soltanto ad alta temperatura, dovuta ad un inizio di alterazione non ancora manifestatasi con neo farmazione, è stato di recente sostenuto del Gossner, come se si trattasse di un suo trovato, senza nulla ricordare delle precedenti osservazioni di uno di noi.

	I		II	III
RO	31,35	RO + H_2O	34,98	30
Al_2O_3 [30]	9,46		8,96	10
SiO_2	59,19		56,06	60
	100,00		100,00	100

Se non si tien conto dell'acqua, ci avviciniamo assai alla formula formula classica del berillo, mentre le differenze diventano gravi, se l'acqua si considera di costituzione.

Allo scopo di portare un po' di luce sulla questione della formula classica del berillo, noi abbiamo calcolato un certo numero delle migliori analisi di berilli a noi note in grammi molecole per cento, sia computando l'acqua in RO, sia escludendola. Le analisi calcolate ed i risultati ottenuti sono riuniti nelle seguenti tabelle:

1. « Rosterite di S. Piero in Campo » - Analisti F. Zambonini e V. Caglioti.
2. « Berillo di Siberia » - An. F. Zambonini e V. Caglioti.
3. « Berillo di Piseck. » - An. F. Zambonini e V. Caglioti.
4. « Smeraldo di Muso » - An. F. Zambonini e V. Caglioti.
5. « Smeraldo di Muso » - An. B. Lewy.
6. Idem. - An. J. B. Sonssingault.
7. « Berillo dell'Elba, rosa pallido » - An. L. Maddalena.
8. « Berillo dell'Elba, incoloro » - An. L. Maddalena.
9. « Berillo di Pisek. » - An. F. Machatschki [31].
10. « Berillo della pegmatite granitica di Bosnia » - An. F. Koch (media delle analisi 8 e 9 del Doelter, II_2, 585).
11. « Berillo di Limoges. » - An. J. H. Pollok.
12. Idem - An. P. Lebeau (media delle analisi II e II a del Doelter, II_2, 585).
13. « Berillo del granito di Adun » - Tschilon. - An. S. L. Penfield.
14. « Berillo incoloro di Hebron » - An. H. L. Wells.
15. « Berillo di Stoneham. » - An. S. L. Penfield.
16. « Berillo di Royalstone, Mass. » - An. S. L. Penfield.
17. « Berillo di Brancheville, Connect. » - An. S. L. Penfield e E. S. Sperry.
18. « Berillo di Willimantic, Conn. » - An. S. L. Penfield.
19. « Berillo di Amelia Co. Virginia » - An. S. L. Penfield.
20. « Berillo di Mesa Grande, S. Diego Co. Cal. » - An. W. E. Ford.
21. « Berillo di Wereslow, (Maine). » - An. W. F. Hillebrand.

[30] In Al_2O_3 sono riuniti tutti gli elementi trivalenti. [31] Z. Kryst., **63**, 457 (1926).

22. « Berillo di Milford, Lichtfield Co. » – An. S. L. Penfield e E. S. Sperry.
23. « Berillo di Norway (Maine). » – An. S. L. Penfield e E. S. Sperry.
24. Idem. – An. S. L. Penfield.
25. « Berillo rosa-violaceo di Maharitra (Madagascar) Cristalli tabulari. » – An. L. Dupare.
26. « Berillo rosa vivace di Tsilaizina (Madagascar) » An. L. Dupare.
27. « Acquamarina di Sahanivotry (Madag.) » – An, L. Duparc.
28. « Berillo rosa del Madagascar. » – W. F. Ford.
29. « Acquamarina azzurra di Ambatolampy (Madag.) » – An. L. Duparc [32].
30. « Vorobievite della Lipovkaia. » – An. K. Nenadkevic.

Inclusa l'acqua.

N.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
RO	36,12	31,04	30,12	31,35	28,85	28,37	26,90	32,19	29,52	28,18
Al_2O_3	8,70	9,59	9,65	9,46	9,61	10,39	11,33	9,14	9,86	9,20
SiO_2	55.18	59,37	60,23	59.19	61,54	61,24	61.77	58,67	60,62	62,62

N.	11	12	13	14	15	15	17	18	19	20
RO	29,50	31,67	26,65	30,75	30,94	27,29	26,50	30,21	26,25	31,06
Al_2O_3	10,36	8,95	11,27	10,11	9,53	11,16	11,40	9,91	11,66	9,58
SiO_2	60,14	59,38	62,08	59,14	59,53	61,54	62,10	59,98	62,09	59,36

N.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
RO	30,00	30,32	30,17	27,83	32,90	31,11	32,02	30,91	32,89	29,87
Al_2O_3	10,10	9,70	9,88	10,62	9,56	9,75	9,63	9,85	9,56	10,28
SiO_2	59,90	59.98	59,95	61,55	57,54	59,14	58,35	59,24	57,55	59,85

Esclusa l'acqua.

N.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$RO + H_2O$	37,73	33,03	32,91	34,98	32,31	32,31	29,73	35,02	30,60	28,55
Al_2O_3	8,48	9,32	9,26	8,96	9,14	9,81	10,90	8,75	9,70	9,15
SiO_2	53,79	57,65	57,83	56,06	58,54	57,87	59,37	56,23	59,70	62,30

N.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$RO + H_2O$	32,11	34,53	29,18	34,94	34,90	31,69	32,33	34,23	31,06	35,30
Al_2O_3	9,98	8,58	10,87	9,50	8,98	10,50	10,50	9,32	10,20	8,99
SiO_2	57,92	56.89	59,95	55,56	56,12	57,81	57,17	56,45	58,04	55,71

N.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$RO + H_2O$	33,62	34,98	34,74	33,05	37,21	35,52	35,62	36,24	37,20	33,89
Al_2O_3	9,61	9,06	9.23	9,85	8.95	9,12	9,12	9,09	8,95	9,69
SiO_2	56,77	55,96	56,03	57,10	53,84	55,36	55,26	54,67	53,85	56,42

[32] Indicata da Lacroix come berillo verde di Sahanivotry.

Possiamo rappresentare graficamente le varie analisi prese in considerazione, ricorrendo al solito mezzo comunemente usato per i sistemi ternari, il triangolo di Roozeboom. Otterremo così, due rappresentazioni grafiche: una (fig. 4) per le analisi nelle quali si è trascurata l'acqua,

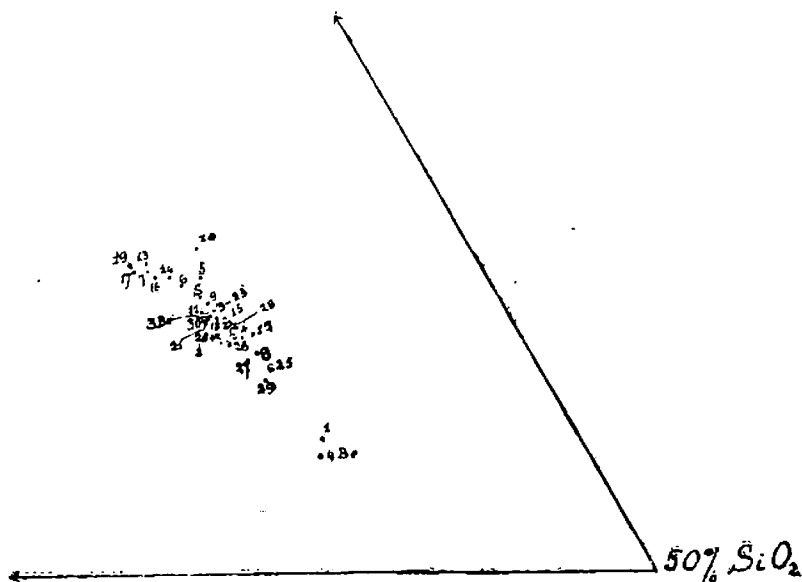



Fig. 4

l'altra (fig. 5) per quelle nelle quali in RO si è riunita anche l'acqua eliminata ad alta temperatura.

Ammettendo che l'acqua in tutti i berilli considerati non appartenga alla costituzione del minerale, noi abbiamo (fig. 4) che la rosterite, la cui composizione è rappresentata dal punto I ha, nel diagramma, una posizione del tutto isolata, prossima a quella del punto rappresentativo della formula $4BeO.Al_2O_3.6SiO_2$ ([33]). Le altre 29 analisi si allontanano da quest'ultimo punto, ma soltanto una piccola parte (30, 21, 18, 3, 23, 22, 11 e 9) ha una composizione praticamente coincidente con quella espressa dalla formula $3BeO,Al_2O_3.6SiO_2$ ([34]). Delle altre 21 analisi, 12 hanno punti rappresentativi che si dirigono verso la parte più basica del diagramma e, precisamente, sono disposti sensibilmente lungo la

([33]) Indicato nelle figure con 4 Be. ([34]) Il punto rappresentativo della formula $3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$ è segnato nelle figure con 3Be.

retta che unisce i due punti 3Be e 4Be. Le rimanenti 9 analisi, invece, hanno i loro punti in una parte del diagramma più ricca in silicio ed in alluminio. Per quanto noi si sia persuasi che i valori analitici non sono esatti in modo assoluto e che, nel nostro caso speciale, bastano

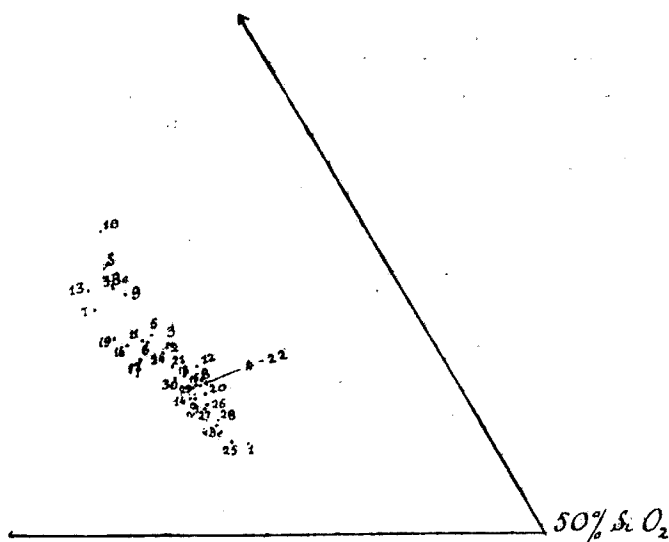



Fig. 5

variazioni lievi nel valore di BeO per modificare sensibilmente i rapporti molecolari, dato il piccolo peso atomico del berillio, pure la figura 4 mostra nel modo il più evidente che, qualora si consideri in tutti i berilli l'acqua come accessoria, la formula finora generalmente ammessa $3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$ non risponde in modo soddisfacente che alla composizione di un piccolo numero di berilli; per gli altri è necessario ammettere che quel composto dia soluzioni solide sia con altri più basici che con altri più ricchi in silicio. Potrebbe, anzi, ammettersi addirittura, per quest'ultima parte, che $3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$ dia soluzioni solide con SiO_2 e con un composto $R^{\cdot\cdot}Al_2Si_4O_{12}$ [35] o col metasilicato di alluminio $Al_2(SiO_3)_3$. La rosterite costituirebbe un termine estremo dalla parte basica, separato dagli altri. Quanto ai composti più basici si po-

[35] L'analisi 19, che ha una posizione estrema nel diagramma, si trova sulla linea che unisce 3Be con $Be_2Al_2Si_4O_{12}$.

trebbe pensase a $R^{\cdot\cdot}SiO_3$ e a $R^{\cdot\cdot}{}_2SiO_4$, come ha già fatto Vernadsky, ma molte analisi hanno il loro punto rappresentativo a sinistra della retta che unisce 3Be con $R^{\cdot\cdot}{}_2SiO_4$. Sarebbe, perciò, necessario ammettere anche l'esistenza, in soluzione solida, di un silicato $R^{\cdot\cdot}Al_2Si_2O_8$, il che non appare strano, se si pensa che, nella nefelite, $(0001):(10\bar{1}1) = 44°5'$, mentre nel berillo $(0001):(11\bar{2}1) = 44°56'$.

Se si considera l'acqua data dalle analisi come di costituzione, i punti rappresentativi delle analisi stesse vengono a disporsi così come risulta dalla fig. 5. E, precisamente, se si prescinde dal berillo della pegmatite di Bosnia (An. 10) che conteneva, probabilmente, un po' di quarzo [36], tutte le altre analisi hanno il loro punto rappresentativo più in basso di quello corrispondente alla formula finora comunemente ammessa per il berillo, $3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$, e vengono a trovarsi comprese fra questo punto e quello che rappresenta la formula $4BeO.Al_2O_3.6SiO_2$. Soltanto tre analisi: 1 (rosterite di S. Piero in Campo), 25 (berillo rosa violaceo di Maharitra) e 29 (berillo verde pallido del Madagascar) risultano alquanto più ricche in RO di quanto richieda quest'ultima formula: si tratta, però, di differenze assai lievi, le quali possono agevolmente spiegarsi sia con piccole inesattezze analitiche, le quali hanno grande peso, se si pensa al basso peso atomico del berillo ed a quello di tanto più elevato, dell'alluminio, del potassio, del cesio, ecc., sia, più probabilmente ancora, ammettendo che *una parte* dell'acqua dei tre berilli in questione non sia di costituzione. S'intende, però, che non può in alcun modo escludersi che, effettivamente, lungo la linea che unisce i due punti 3Be-4Be si scenda anche al disotto di quest'ultima.

Certo si è che, ritenendo come acqua di costituzione, almeno in gran parte, quella che è presente nelle analisi considerate, tutte le analisi di berilli da noi esaminate vengono a formare un tutto omogeneo, *che include anche la rosterite*, a differenza di quanto avveniva quando non si teneva conto dell'acqua. Basterebbe questo fatto, poichè non è possibile separare la rosterite dagli altri berilli alcalini, per dimostrare che almeno in una parte dei berilli limpidi e traspàrenti, senza inclusioni liquide, l'acqua fa parte integrante della costituzione del minerale.

Questa conclusione è anche avvalorata da altre considerazioni importanti. Così, per es., i punti rappresentativi delle analisi 1 e 25 sono molto vicini. Or bene, la rosterite dell'isola d'Elba contiene soltanto 0,84 % H_2O ed una somma di $R_2O = 7,81$ %: il berillo rosa di Maha-

[36] È da notare che l'analisi 10 ha una posizione isolata anche nella fig. 4, ossia anche non tenendo conto dell'acqua. Il suo punto rappresentativo si trova sulla linea che unisce 3Be col vertice 100 % SiO_2.

ritra (an. 25) ha un maggior tenore in acqua (2,20 %), ma uno minore in R_2O (6,93 %). Altrettanto accade per le due analisi 26 e 27: nella prima (berillo rosa vivace di Tsilaizina) si ha 2,24 % H_2O e 0,92 % R_2O, nella seconda (acquamarina di Sahanivotry) 1,95 % H_2O, ma 1,70 % H_2O. Sia nell'uno che nell'altro caso, sembra verificarsi come una sostituzione dell'acqua agli ossidi dei metalli alcalini ([37]).

Abbiamo veduto che, non tenendo conto dell'acqua, la formola $3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$ non rappresenta che la composizione di pochissimi berilli: per tutti gli altri è necessario ammettere che quel supposto composto fondamentale dia soluzioni solide con alcuni altri componenti.

Se si ritiene l'acqua data dalle analisi come di costituzione, appare ancora più evidente che la formula in questione non può, almeno da sola, rappresentare la composizione dei berilli. Infatti, tre sole analisi: 7 (berillo dell'Elba, rosa pallido); 9 (berillo di Pisek) e 13 (berillo di Adun-Tschilon), hanno il loro punto rappresentativo prossimo a quello della formula $3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$. Una interpretazione delle analisi riesce, naturalmente, difficile ed arbitraria, potendosi, con componenti anche molto diversi, giungere ugualmente ad una rappresentazione soddisfacente della composizione delle singole analisi. Se si ammette che il composto $3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$ sia quello fondamentale del berillo, il che sembra comprovato dall'analisi di Traube del berillo sintetico, il cui punto rappresentativo (S nella fig. 5) è molto vicino a 3Be, la composizione di tutte le analisi si può esprimere fedelmente supponendo che quel composto dia cristalli misti con $R^{\cdot\cdot}SiO_3$ e con $R^{\cdot\cdot}Al_2Si_2O_8$.

È notevole che il maggior numero dei berilli più ricchi in $R^{\cdot}O$ e, quindi, più prossimi al punto 4Be, è dato da berilli più o meno ricchi in metalli alcalini, senza che vi sia però, una diretta relazione fra la posizione nel diagramma e la quantità dei metalli alcalini. Tra i berilli più vicini a 3Be nessuno possiede un tenore considerevole in metalli alcalini. È, perciò, da ritenersi come probabile, almeno per i berilli con acqua di costituzione, che i silicati i quali dànno soluzioni solide con $3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$ sono silicati alcalini (Li_2, Na_2 K_2, Cs_2, Rb_2) $Al_2Si_2O_8$ e $R^{\cdot}_2SiO_3$, nei quali i metalli alcalini possono essere sostituiti dal calcio, dal magnesio o dall'idrogeno.

Come è noto, spesso i berilli presentano delle anomalie ottiche, note da lungo tempo, e considerate dai più dovute a tensioni, miscele isomorfe ecc. I berilli alcalini, nei quali sono contenuti in quantità più considerevoli i composti che sostituiscono in parte quello fondamentale dovrebbero presentare in modo più marcato le anomalie ottiche. E' facile vedere, però, che non vi è una relazione precisa fra le anomalie e

([37]) **Va notato, però, che non si tratta di un fenomeno generale.**

la composizione chimica. Infatti, la rosterite, molto ricca in metalli alcalini, è nettamente pseudoesagonale, mentre la vorobievite, pur contenendo 4,49 % $Li_2O + Cs_2O$ non presenta, in base alle nostre osservazioni, la minima traccia di anomalie ottiche. Così pure, dalle osservazioni di Duparc, Wunder e Sabot sui berilli malgasci, si ricava che l'acquamarina di Ambatolampy con 1,87 % R_2O ha 2 E = 10°12', mentre nel berillo rosa di Maharitra con 4,72 % R_2O, 2 E raggiunge appena 4°,54'. E' molto probabile, che le condizioni di formazione influiscano molto sull'assetto dei cristalli e, quindi sulla presenza o meno dell'anomalie. E' da notare che, di recente, a conclusioni analoghe è giunto A. Orlov ([38]) in base ai suoi interessanti studi sulla clinozoisite. Quello studioso è di avviso, infatti, che la composizione chimica non può essere la causa delle grandi variazioni osservate nelle proprietà ottiche della clinozoisite (essendo la composizione pochissimo variabile) ma che, al contrario, la vera causa del fenomeno sia da ricercare nelle condizioni genetiche.

CONCLUSIONI.

Con le nostre ricerche noi abbiamo stabilito quanto segue:

1. Si è determinata per la prima volta esattamente la composizione chimica della rosterite di San Piero in Campo, che è risultata essere un berillo particolarmente ricco in metalli alcalini.

2. Sia nella rosterite, che nello smeraldo di Muso, che in un berillo di Siberia ed in uno di Pisek si sono rinvenuti il bario e lo stronzio.

3. Indagini e discussioni sulla natura dell'acqua osservata nei berilli permettono di stabilire che talvolta essa è semplicemente inclusa, in altri casi può essere dovuta ad una incipiente alterazione che non ha ancora turbato l'omogeneità e la trasparenza dei cristalli, ed infine può anche essere originaria.

4. Dalle nostre quattro analisi e dalle migliori finora note, emerge che la formula $3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$, finora generalmente accettata per il berillo, non risponde esattamente che a pochissime analisi. Perchè ciò avvenga occorre ammettere che quel composto dia cristalli misti con R_2SiO_3 e $R_2Al_2Si_2O_8$ (dove R_2 oltre che Li_2, Na_2, K_2, Cs_2, Rb_2 può anche rappresentare Be, Ca, Mg). Se si ritiene che l'acqua non sia mai di costituzione è necessario ammettere che $3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$ possa dare cristalli misti anche con un composto più ricco in alluminio ed in silicio come, per es., $Al_2(SiO_3)_3$ o $R_2Al_2Si_4O_{12}$.

Napoli. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

([38]) Mémoires de la Société des Sciences de Bohéme, 19 (1926).

CIUSA R. e CREMONINI A. — Sulla reazione di Doebner. - Nota VI.

Questa reazione — acido piruvico, β-naftilamina e benzaldeide — viene attualmente praticata su larga scala allo scopo di preparare l'acido α-fenil-β-naftocinconinico, che trova impiego in terapia come forte stimolante dell'eliminazione dell'acido urico (diapurina).

Abbiamo perciò a nostra disposizione grandi quantità del miscuglio dei prodotti secondari. Questi si ottengono, come uno di noi ha indicato precedentemente [1], filtrando a caldo il miscuglio della reazione per separare l'acido fenilnaftocinconinico insolubile in alcool anche a caldo, e raccogliendo poi ciò che si separa per raffreddamento dalle acque madri. Per separare le singole sostanze, si esaurisce da prima la massa con carbonato sodico al 10 $^0/_0$ a caldo, per portare in soluzione i prodotti acidi. Il residuo si estrae poi con alcool etilico caldo a 60-70°: rimane indisciolto il di-β-naftildiamino-dibenzile, poco solubile. Per raffreddamento della soluzione alcoolica, si separa la benzil-β-naftilamina che viene purificata ricristallizzandola ripetutamente dall'alcool con carbone animale.

Uno di noi si è precedentemente occupato dell'acido tetraidrogenato [2]; abbiamo ora iniziato lo studio della N-benzil-β-naftilamina.

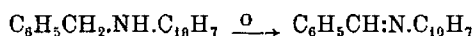
Per ciò che si riferisce alla quantità di questa sostanza che si forma nella reazione bisogna far notare che variando anche di poco le condizioni di esperienza, il grado di purezza delle materie prime impiegate, la concentrazione dell'alcool, ecc. ecc., variano assai le quantità dei diversi prodotti secondarii. In alcune esperienze la quantità d'acido idrogenato è piccolissima, ed il naftildiamino-dibenzile manca del tutto. La benzil-β-naftilamina si forma però sempre in grande quantità.

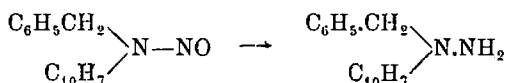
Quest'amina secondaria che fonde a 67°,5' e bolle inalterata a 405° fornisce assai facilmente un cloridrato, che cristallizza assai bene dall'alcool sotto forma di pagliette splendenti, fondenti a 219° e che serve a caratterizzarla. Il derivato benzoilico fonde a 115° [3]. Per azione dell'acido nitroso, dà origine ad un nitroso-derivato già descritto come una

[1] Questa Gazzetta, 50, 317. [2] *R. Ciusa e G. Barattini*, questa Gazzetta, 56 131, Nota V. [3] Come ci comunica gentilmente il chiarissimo prof. A. Baldoni di Farmacologia di questa Università, e che qui pubblicamente ringraziamo, questo derivato benzoilico produce sul coniglio un aumento di temperatura di circa un grado anche per dosi relativamente lievi come gr. 0,01 per chilo di peso.

sostanza di color roseo, fondente a 111-112° [4]. Per cristallizzazioni ripetute dall'alcool con carbone animale si ottiene però incoloro.

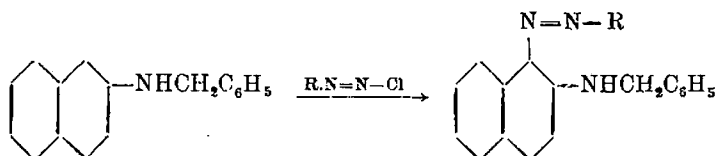
Per ossidazione con permanganato potassico in soluzione acetonica dà origine alla benzal-β naftilamina [5].

$$C_6H_5CH_2.NH.C_{10}H_7 \xrightarrow{O} C_6H_5CH{:}N.C_{10}H_7$$

La riduzione del nitroso-derivato avviene senza alcuna difficoltà con polvere di zinco ed acido acetico in soluzione alcoolica bollente. La soluzione alcoolica liberata per filtrazione dall'acetato di zinco, che per raffreddamento si separa in massima parte, contiene sotto forma di acetato, la N-benzil-β-naftilidrazina:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \rangle N-NO \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \rangle N.NH_2$$

Per aggiunta di tale soluzione alle soluzioni acetiche di varie aldeidi, si ottennero i corrispondenti idrazoni. Furono così ottenuti i *benzil-β-naftilidrazoni della benzaldeide, vanilina, piperonalio, aldeide cinnamica, aldeide anisica, o-. m-, p nitrobenzaldeide.*

Dalla soluzione acetica per alcalinizzazione ed estrazione con etere si ebbe l'idrazina libera, che fu purificata trasformandola prima in cloridrato insolubile in acido cloridrico concentrato a freddo, e precipitandola poi dalla soluzione del cloridrato sia con acetato sodico sia con potassa caustica. L'idrazina riduce il Fehling ed il nitrato d'argento ammoniacale.

L'N-benzil-β-naftilamina in soluzione alcoolica aggiunta alla soluzione dei sali di diazonio fornisce con la massima facilità i corrispondenti N-benzil 2 amino-naftalin-1-azoderivati.

$$C_{10}H_7-NHCH_2C_6H_5 \xrightarrow{R.N=N-Cl} (N=N-R)C_{10}H_6-NHCH_2C_6H_5$$

Nella β-naftilamina e derivati, il gruppo azoico entra sempre in posizione α rispetto al resto aminico.

(4) Ann., 241, 360. (5) D. R. P. 92084 Beilstein, 4 ediz., 7, 177.

PARTE SPERIMENTALE.

N benzil-β-naftilamina.

Il modo di isolare la base dal miscuglio della reazione è stato più volte descritto. La N-benzil-β-naftilamina fonde, come si disse, a 67°,5' e bolle inalterata a 405°.

Derivato benzoilico. — Si ottiene scaldando a b. m. in palloncino munito di refrigerante ascendente la base con un piccolo eccesso di cloruro di benzoile fino a che cessi lo sviluppo di acido cloridrico. Finita la reazione si scompone l'eccesso di cloruro di benzoile con carbonato sodico e la massa solida, che così si ottiene, si stempera prima con alcool e si cristallizza poi dall'alcool bollente e carbone animale ripetutamente fino al p. f. costante. Si ottengono così pagliuzze bianche splendenti fondenti a 115°.

trov. %: N 4.11.

per $C_{17}H_{14}N.CO.C_6H_5$ calc. : 4,15.

Picrato. — Si prepara mescolando a caldo soluzioni alcooliche equimolecolari concentrate e bollenti dei componenti. Per raffreddamento si separano aghetti giallo-oro pochissimo solubili a freddo nell'alcool e fondenti a 140-141°.

trov. %: N 11,95.

per $C_{15}H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$ calc. : 12,12.

Cloridrato. — Si ottiene aggiungendo acido cloridrico concentrato alla soluzione alcoolica calda della base. Per raffreddamento si separano tavolette bianche splendenti che fondono esattamente a 219°; pochissimo solubile in alcool freddo.

trov. %: N 5,52.

per $C_{17}H_{15}N.HCl$ calc. : 5,19.

Nitroso derivato. — Si ottiene per azione del nitrito sodico (gr. 3) sciolto in acqua sulla soluzione alcoolica (cm^3 60) del solfato della base (ac. solforico gr. 1,5; base gr. 5). Il nitrito si aggiunge lentamente. Il miscuglio della reazione si rapprende in una massa cristallina rosea. Per cristallizzazione ripetuta dall'alcool, impiegando il carbone animale, questo nitroso-derivato si ottiene sotto forma di aghetti bianchi fondenti a 111-112°, solubili discretamente in alcool, benzolo, ligroina, insolubile in acqua. Dà una magnifica reazione di Liebermann.

trov. %: C 77,78; H 5,52; N 10,96.

per $C_{17}H_{14}N.NO$ calc. : 77,85; 5,34; 10,68.

Peso molecolare trovato = 235-243.

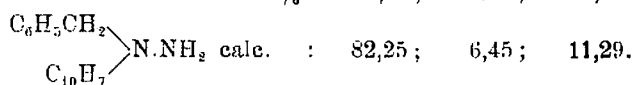
calcolato = 262.

Benzil-β-naftilidrazina.

La riduzione del nitroso-derivato a idrazina avviene assai facilmente. Gr. 4 di nitroso-derivato si sciolgono a caldo nella quantità necessaria di alcool, ed alla soluzione si aggiungono gr. 6 di polvere di zinco e gr. 14 di acido acetico glaciale, ed il tutto si scalda a b. m. per 3-4 ore.

Dopo tale tempo generalmente la reazione è finita: la reazione di Liebermann è infatti negativa. In caso contrario si aggiungono ancora gr. 1 di polvere di zinco ed alcuni cm^3 di acido acetico, si riscalda per nna quindicina di minuti e si ripete la reazione di Liebermann. Ultimata la riduzione il liquido si lascia raffreddare, col che la massima parte dell'acetato di zinco si separa cristallino. Si filtra, ed il liquido leggermente giallognolo si alcalinizza fortemente e si estrae con etere. La soluzione eterea della base si evapora, ed al residuo si aggiunge un eccesso di acido cloridrico concentrato. Si ottiene così un precipitato bianco fioccoso che filtrato e lavato con acido cloridrico concentrato viene cristallizzato, a piccole porzioni per volta, dall'acido cloridrico diluito. Cristallizza il cloridrato dell'idrazina sotto forma d'aghetti bianchi fondenti a 177°.

Per mettere in libertà la base si aggiunge alla soluzione acquosa del cloridrato, un eccesso di acetato sodico e si sala successivamente con cloruro sodico. Si separano in questa maniera fiocchetti bianchi che si colorano leggermente in violetto [6]. Si purificano sciogliendoli in poco alcool bollente ed aggiungendo acqua fino ad incipiente intorbidamento. Si ottengono aghetti leggermente rosei riuniti a rosetta, fondenti a 79°, insolubili in acqna, solubili assai in alcool ed etere. La soluzione alcoolica riduce energicamente il reattivo di Fehling ed il nitrato d'argento ammoniacale.

		C	H	N
	trov. %:	81,95;	6.55;	11,28.
$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\!\!>N.NH_2$	calc. :	82,25;	6,45;	11,29.

([6]) La scomposizione del cloridrato si può effettuare con buon risultato, anche con idrato potassico al 10 %.

Picrato della benzil-β-naftilidrazina. — Si ottiene per aggiunta di una soluzione acquosa di picrato sodico alla soluzione acquosa del cloridrato. Cristallizza dall'alcool acquoso sotto forma di aghetti gialli fondenti a 152°.

trov. %: N 14,68.

per $C_{17}H_{16}N_2.C_6H_3O_7N_3$ calc. : 14,67.

La benzilnaftilidrazina su descritta reagisce assai facilmente con le aldeidi e chetoni per fornire i corrispondenti idrazoni. Il derivato acetonico fu ottenuto impiegando la soluzione acquosa del cloridrato in presenza di acetato sodico: gli altri derivati furono ottenuti impiegando direttamente il liquido acido per acido acetico, quale si ottiene per riduzione del nitrosoderivato, dopo aver separato l'acetato di zinco.

Benzil-β-naftilidrazoni ottenuti.

Composto carbonilico	Colore e forma cristallina	Solvente impieg. nella purificaz.	N % teorico	N % trovato	P. F.
Acetone	Aghetti lerggerm. rossi	Alcool	9,72	9,71	104°
Benzaldeide	Aghi giallognoli	Alcool	8,33	8,44	178
O Nitrobenzaldeide	Aghetti rosso-vermiglio	Acid. acet. glac.	11,02	11,04	137
p-Nitrobenzaldeide	Aghetti rosso-arancio	idem	11,02	11,04	166
m Nitrobenzaldeide	Aghetti gialli (¹)	idem	11,02	11,11	168
Vanillina	Aghetti bianchi	idem	7,32	7,30	170
Piperonalio	Aghetti bianchi	idem	7,36	7,47	156
Anisaldeide	Aghetti bianchi	idem	7,64	7,87	150
Aldeide cinnamica	Aghetti gialli	idem	7.73	7,88	214

Composti azoici della N-benzil-β-naftilamina.

2-benzilaminonaftalina-1.azobenzolo.

La copulazione avviene colla massima facilità, aggiungendo alla soluzione acquosa del cloruro di benzoldiazonio (da gr. 2 di anilina) la soluzione alcoolica della base (gr.5) agitando ed impedendo che la tem-

(¹) Anche in questo caso il colore più intenso è posseduto dall' O-derivato quello meno intenso del m. derivato· Vedasi R. Ciusa, Rend. Acc. Lincei, **20**, III, 578; **29**, II, 42.

peratura superi i 10°. Il precipitato che si ottiene si lava con pochissimo alcool, si cristallizza prima dall'alcool e poi dall'acido acetico glaciale; si ottengono così delle magnifiche pagliette splendenti, di un bel rosso vermiglio a riflessi verdi e fondenti a 138-139°.

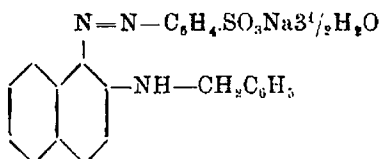
Anche impiegando quantità doppia di sale di diazonio si ottiene sempre lo stesso composto:

trov. %: C 81,31-81,25; H 5,73-6,00; N 12,24-12,46-12,77.
per $C_{23}H_{19}N_3$ calc. : 81,89 ; 5,63 ; 12,46.

Le diverse analisi si riferiscono a diverse preparazioni con differenti quantità di sale diazoico.

Sale sodico dell'acido 2.benzilamminonaftalina-1.azobenzol-p-solfonico.

$N{=}N{-}C_6H_4.SO_3Na3^1/_2H_2O$

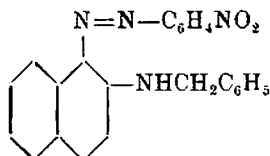
—NH—$CH_2C_6H_5$

La soluzione diazoica viene ottenuta sciogliendo in un primo tempo gr. 17,3 di acido solfanilico in 40 cm^3 di soda caustica al 10 % ed aggiungendovi gr. 7 di nitrito sodico sciolti nella più piccola quantità di acqua. Al miscuglio raffreddato con 200 gr. di ghiaccio si aggiungono ora a piccole porzioni per volta gr. 10 di acido solforico concentrato, e successivamente pure a piccole porzioni ed agitando una soluzione alcoolica di gr. 23,5 di base e gr. 4 di soda caustica. Precipita immediatamente una magnifica sostanza rosso-carminio, che cristallizzata dall'acetone acquoso si ottiene sotto forma di aghi rossi splendenti.

trov. %: N 8,28; H_2O 12,50.
calc. : 8,36; 12,54.

Colora la lana in giallo aranciato.

2-benzilaminonaftalina-1.azo-p-nitrobenzolo.

$N{=}N{-}C_6H_4NO_2$

—$NHCH_2C_6H_5$

Si ha aggiungendo alla soluzione diazoica ottenuta da gr. 6 di p-nitroanilina (14 gr. di acido cloridrico concentrato e 4 gr. di nitrito sodico) una soluzione alcoolica di gr. 10 di base. Il precipitato filtrato e lavato con alcool alla pompa, dopo seccato vien cristallizzato dall'a-

cetone. Si ottengono aghetti nero-violetti a riflessi dorati solubili a caldo nei vari solventi, insolubili in acqua fondenti a 199°.

trov. %: C 72,15; H 4,96.

calc. : 72,25; 4,71.

2-benzilaminonaftalina-1.azo-O-nitrobenzolo.

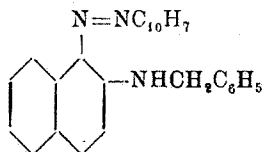
Si ottiene allo stesso modo del p.derivato e si purifica cristallizzandolo dall'acetone bollente. Aghetti violacei a riflessi bronzei, fondenti a 165°.

trov. %: C 72,59; H 5,00.

per $C_{23}H_{18}O_2N_4$ calc. : 72,25; 4,71.

2-benzilaminonaftalina-1.azo α-naftalina.

$N{=}NC_{10}H_7$

$—NHCH_2C_6H_5$

Si ottiene al solito modo partendo da gr. 6,14 di α naftilamina e gr. 10 di base sciolta in poco alcool bollente. Il prodotto grezzo viene filtrato e lavato alla pompa e dopo seccato, cristalllzzato dall'alcool: aghetti violetti a riflessi dorati, fondenti a 168°.

trov. %: N 10,89.

calc. : 10,85.

Questi composti verranno studiati ulteriormente.

Bari. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università "Benito Mussolini".

DENINA E. — Sulle forze elettromotrici di contatto; sulla pretesa incompatibilità del secondo principio di termodinamica e le pile di Vasilesco Karpen. - I. Discussione sul calcolo delle f. e. m. e sulla teoria cinetica della diffusione.

In una lunga serie di esperienze il prof. Vasilesco Karpen ha realizzato vari tipi interessanti ([1]) di pile, le quali sembrano contraddire il secondo principio della termodinamica.

In un mio lavoro recente ([2]), nel quale ho cercato di svolgere la teoria delle f. e. m. di contatto tra due fasi, inquadrandola nei fenomeni generali della ripartizione ([3]), ho accennato come se tali pile realmente funzionassero — come vuole Karpen — producendo lavoro secondo un ciclo isotermo, in contraddizione al secondo principio, esse potrebbero trovare una spiegazione plausibile nell'esistenza di condizioni particolari di regime al contatto di due fasi in equilibrio, per cui molecole neutre e joni continuerebbero a circolare, isotermicamente, in senso contrario, compensandosi le portate.

Vengo ora a conoscenza di alcuni lavori teorici ([4]) del Karpen nei quali questi espone idee del tutto simili, sotto forma diversa.

Il Karpen però giunge alla conclusione che la contraddizione al

([1]) C. R., 165, 96 (1922); Bull. Ac. Roum, 3-4 (1922-23); 10 (1924); Le « pile Karpen » sono costituite da due elettrodi metallici immersi in due fasi fluide a temperatura uniforme, a contatto e in equilibrio tra loro: fase vapore e fase liquida portate a temperatura prossima a quella critica, oppure soluzioni coniugate di alcool amilico e acqua a temperatura ordinaria, contenenti in soluzione o allo stato colloidale qualche composto del metallo corrispondente agli elettrodi.

Ultimamente [J. Phys., [6], 7 (1926)] il prof. Karpen ha presentate altre pile nelle quali, ad es., un elettrodo di platino è immerso in una soluzione di soda, mentre l'altro, pure di platino, trovasi a contatto dello strato superficiale e dell'ossigeno sovrastante. ([2]) Sulla differenza di potenziale al contatto tra due fasi in equilibrio e sulla possibile natura delle pile di Vasilesco Karpen: L'Elettricista, 35, n. 18 (1926). ([3]) Attribuendo a ciascuna particella elettrizzata un « coefficiente di ripartizione osmotico » proprio. La validità del secondo principio comporta una relazione determinata tra i coefficienti delle varie monadi, in mancanza della quale deve sussistere la condizione di regime, accennata nel testo. ([4]) Presentati all'Accademia Rumena (Bull. Sec. Scient. Ac. Roum.).

secondo principio è una conseguenza *necessaria* dell'atomistica, e considera le sue pile come la realizzazione sperimentale del « demonietto » di Maxwell ([5]), il quale, come è noto, con una cernita ordinata delle monadi in moto disordinato, pone in fallo il secondo principio. Questa deduzione è però il frutto di una ipotesi arbitraria, introdottasi « a priori » nello sviluppo del calcolo, la quale non può essere accettata.

Mi propongo pertanto di mettere in evidenza come la teoria, corretta, non può condurre a risultati diversi da quelli che ho esposto nel mio lavoro citato; la supposizione stessa così fatta per spiegare le pile di Karpen si presenta minimamente attendibile. Con ogni probabilità nelle pile del Karpen avvengono reazioni di ossidazione all'anodo — dell'elettrodo o anche dell'elettrolita — le quali sono lentissime in relazione alla piccolissima intensità delle correnti erogate. Mi propongo di studiare, sperimentalmente, il fenomeno: per ora, in questa prima Nota, mi limito, come ho già detto, alla discussione teorica.

Per trattare completamente una pila, costituita da due fluidi non miscibili, a contatto con elettrodi metallici, occorre considerare particolarmente le differenze di potenziale al contatto elettrodo-elettrolita e la differenza di potenziale tra i due fluidi. Per quest'ultimo calcolo si deve ricorrere, come è noto, alla teoria della diffusione. Esaminerò pertanto particolarmente questi singoli punti.

1. **F. e. m. di contatto tra elettrodo ed elettrolita.** — Il prof. Karpen ([6]), osservando come gli joni presenti in un metallo sono assoggettati a « forze molecolari », ha introdotto *esplicitamente* ([7]) l'espressione di tali

([5]) Il secondo principio di termodinamica, considerato dal punto di vista « atomistico », risulta, come è ben noto, soltanto l'espressione di una legge di « probabilità », e perde il suo carattere di certezza assoluta. Tenendo però conto del *numero enorme* di molecole che esistono in un sistema « macroscopico », *la propabilità di una eccezione* al secondo principio diventa *minima*, del tutto trascurabile. La possibilità del *meccanismo di funzionamento*, voluto dal prof. Karpen per le pile da lui realizzate sperimentalmente, risulta pertanto estremamente *improbabile*, trattandosi appunto di fenomeni *macroscopici*. Soltanto per i fenomeni di ordine molecolare, come ad es. nel caso notissimo del moto browniano, diventa possibile riscontrare in fallo il secondo principio di termodinamica (perchè allora il secondo principio perde il suo significato, non essendo più possibile distinguere tra *calore* ed *energia cinetica* delle molecole). ([6]) *V. Karpen*, La force électromotrice des piles; l'affinité chimique et l'attraction moléculaire C. R., 117, 449 (1923), riassunta sostanzialmente sul Bull. Ac. Roum., I (1926). ([7]) Tali forze sono infatti implicitamente considerate nel concetto di tensione di soluzione del Nernst, perchè questa corrisponde ad una tensione di vapore, o alla tensione di espansibilità del Gay (cfr. il mio lavoro cit.) o a quel che si usa, con altra parola, chiamare « fugacità ». P non rappresenta cioè semplicemente una pres-

forze, chiamandole *forze di Laplace,* ed ha quindi modificato la formula di Nernst:

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{P}{p_2} \qquad (1)$$

— dove P è la « tensione di soluzione » del metallo; p_2 la pressione osmotica degli joni in soluzione; F il faraday e n la valenza — nell'altra *equivalente:*

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{p_1}{p_2} - \frac{L}{nF} \qquad (2)$$

dove p_1 è la pressione osmotica degli joni nel metallo (assimilato a una soluzione ideale) e L il lavoro delle « forze di Laplace », quando l'jone passa dal metallo in soluzione.

Questa espressione equivale a quella da me data, valendomi del concetto di coefficiente di ripartizione, C, dell'jone, le parentesi quadre indicando come di solito concentrazioni molecolari:

$$E = \frac{RT}{nF} \log C \frac{[\,]_1}{[\,]_2} = \frac{RT}{nF} \log \frac{[\,]_1}{[\,]_2} + \frac{RT}{nF} \log C \qquad (3)$$

poichè il 2° termine misura esattamente — a meno del segno — il lavoro delle forze molecolari, come è facile convincersi, pensando alla definizione stessa di coefficiente di ripartizione ([8]).

---

sione e non segue pertanto la legge dei gaz. Il lavoro espresso da RT $\log \frac{P}{p}$ non equivale perciò affatto, come invece afferma Karpen, al lavoro di espansione di un gaz perfetto, ed esso non corrisponde quindi a calore ambiente assorbito, ciò che sarebbe notoriamente in contraddizione con l'entità dell'effetto Peltier riscontrata sperimentalmente. Pertanto la formula di Nernst per la pila Daniell non è per nulla contradditoria alla formula di Helmholtz. ([8]) Cfr. lavoro cit. nella nota 2. Dalla (3) e dalla (2) si ricava immediatamente:

$$C = e^{-\frac{L}{RT}}$$

La stessa relazione si può ottenere — qualora si ammetta a priori il secondo principio — ricorrendo ai potenziali termodinamici se μ_1 e μ_2 sono i potenziali termodinamici dell'jone rispettivamente nel metallo e nell'elettrolita; scomponendoli, come di solito, nei due termini $\mu' + RT \log [\,]$, risulta immediatamente $L = \mu'_2 - \mu'_1$, mentre $C = e^{-\frac{\mu'_2 - \mu'_1}{RT}}$ (loc. cit., nota 17).

Con ciò si vengono a giustificare [9] i valori estremi assunti dalla « tensione di soluzione » di Nernst, poichè:

$$P = p_1 e^{-\frac{L}{RT}} = C \frac{[\ ]_1}{RT}$$

ora

$$e^{-\frac{L}{RT}}$$

come C possono assumere valori estremamente diversi, come lo dimostrano innumerevoli esempi della chimico-fisica.

Nella formula (2), come nella formula equivalente (3), il termine che misura il lavoro delle forze molecolari — L o RTlogC — rappresenta ancora la diminuzione, ΔU, di « energia interna » dell'jone nel passare dall'una all'altra fase. Il termine rimanente, il quale corrisponde invece al lavoro di espansione dell'jone-assimilato a un gaz perfetto-equivale a calore integralmente assorbito dall'ambiente e cioè al calore compensato di Helmholtz. Quindi le formule anzidette si identificano ancora con quest'ultima:

$$E = \Delta U + T \frac{dE}{dT} \qquad (4)$$

[9] La grande differenza nei valori assunti dalla tensione di soluzione per metalli diversi ha sollevato da tempo numerose critiche e tentativi di interpretazione. (Cfr. ad es. Krüger, Zeit. phys Chem., 35, 18 (1900), che interpreta la tensione di soluzione come una *costante di integrazione*, ciò che però non spiega nulla dal punto di vista *fisico*: Luther Zeit. für Phys. Chem., 19, (1896) ecc.).

Vari autori hanno cercato di chiarire il concetto, per vie diverse, le quali conducono a porre la tensione di soluzione sotto forma del prodotto di una costante per la concentrazione degli joni o degli atomi o degli elettroni contenuti nel metallo, in modo del tutto analogo a quanto viene fatto qui. Del resto il ragionamento che ha portato all'espressione: $P = C \frac{[\ ]_1}{RT}$ equivale sostanzialmente a quello seguito da Van Laar (Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie; Amsterdam 1907), ripreso e svolto secondo le idee generalissime che sono alla base della « teoria dell'allotropia » da A. Smits (La Théorie de l'Allotropie, trad. J. Gillis ;Gauthier Villars, 1923 pag. 155), essendosi sostituito il concetto di « coefficiente di ripartizione » in luogo dei potenziali termodinamici (cfr. nota precedente); e la formula (3) corrisponde, anche nella forma, a quella di A. Smits (loc. cit., formula (14), pag. 154, dove la costante K'_{MV} si identifica precisamente con il nostro coefficiente di ripartizione C).

qualora si ponga:

$$\frac{RT}{nF} \log \frac{p_1}{p_2} = T \frac{dE}{dT} \qquad (5)$$

Ciò impone un vincolo tra i rapporti delle pressioni osmotiche degli joni nell'interno del metallo (p_1) e in soluzione (p_2) e le forze di Laplace. Infatti la (5) esprime la condizione di validità del secondo principio di termodinamica. Non vi è alcuna ragione plausibile per dubitare che la (5) non sia sempre soddisfatta e pertanto risulta del tutto inattendibile ricercare nel contatto metallo-elettrolita la sede di una contraddizione al 2° principio.

La formula (2) risulta ancora molto simile alla formula data da Lorentz, nella sua teoria elettronica più completa, per la f. e. m. di contatto tra due metalli, qui contraddistinti con gli indici 1 e 2:

$$E = \frac{1}{F} (\psi_1 - \psi_2) + \frac{RT}{F} \log \frac{\theta_1}{\theta_2} \qquad (6)$$

dove θ_1, θ_2 sono le concentrazioni degli elettroni, mentre ψ rappresenta il potenziale delle forze molecolari che agiscono sull'elettrone nei due metalli a contatto; perciò $\psi_1 - \psi_2$ vale precisamente il lavoro delle forze molecolari (cambiato di segno) e si identifica pertanto con quello che precedentemente abbiamo chiamato L o RTlog.C, e che abbiamo detto ancora equivalente alla diminuzione di energia interna, ΔU, dell'elettrone nel passare dall'uno all'altro metallo. Da ciò si vede come la f. e. m. di contatto tra due metalli può venir calcolata con la formula di Helmholtz. e non corrisponde integralmente all'effetto Poltier:

$$\left(T \frac{dE}{dT} \right)$$

se non nel caso in cui i potenziali molecolari, ψ, siano uguali e quindi ΔU nullo [10]. La condizione (5) infine impone un vincolo particolare tra le concentrazioni degli elettroni, il quale si ritrova nell'espressione dell'effetto Thomson.

[10] Ho già accennato incidentalmente a questo concetto in alcune mie note precedenti. Esso si identifica sostanzialmente ancora con quello enunciato dal Corbino nei suoi recenti lavori sulla teoria di Volta (cfr. ad es., Atti Accad. Linc., n. 2 (1927).

Si può pertanto concludere come sia possibile sviluppare una *teoria generale per tutte le f. e. m. di contatto,* qualunque sia la natura delle fasi [11].

2. **Teoria cinetica della diffusione.** — Passiamo ora a trattare la f. e. m. di contatto tra due liquidi non miscibili. Il prof. Karpen allo studio di questo problema premette la discussione [12] della diffusione dal punto di vista cinetico. Consideriamo qui brevemente i risultati da lui ottenuti.

Il ragionamento svolto da Karpen è del tutto analogo a quello di cui si è servito Einstein [13], per dedurre la sua nota formula del moto browniano, che ha servito di base alle celebri esperienze del Perrin sulla « realtà molecolare ». La differenza consiste unicamente nell'aver Karpen introdotto il « cammino medio » delle molecole, λ_0, mentre Einstein si è valso del cammino medio secondo una direzione determinata, Δ_x. Considerando tre assi cartesiani, x, y, z, risulta evidentemente [14]:

$$\Delta^2_x + \Delta^2_y + \Delta^2_z = \lambda^2_0 \tag{7}$$

[11] In equilibrio o in quelle condizioni particolari di falso equilibrio, per cui risulta possibile trascurare le specie elettrizzate, le quali non si trovano in equilibrio di ripartizione. Nel lavoro già più volte citato (vedi nota 2) ho cercato precisamente di porre i fondamenti di siffatta teoria, di cui ho qui richiamate le linee generali.
[12] Bull. Acc. Roum, 9-10 (1925). [13] *A. Einstein,* Elementare Theorie der Brownschen bewegung: Zeit. Elektrochemie, 14, 235 [n. 17 (1928)]. [14] Ricordiamo anzitutto che qui si tratta di « cammino quadratico medio » (Cfr. l'affermazione di Lewis: Traité de Chimie Pysique, trad. Vigneron, Masson, Paris, 1920, t. I, pag. 25. Cfr. pure la dimostrazione più completa della formula (8) da me data poco sotto in questo lavoro). Consideriamo allora una molecola che ha percorso il cammino λ in una direzione qualunque. Le proiezioni di tale cammino sugli assi delle x, y, z hanno valori x, y, z, tali che

$$x^2 + y^2 + z^2 = \lambda^2$$

Sommando opportunamente tutti i valori (assoluti) assunti da λ^2 e dividendo per il numero di molecole considerate si ottiene λ_0^2. Ora, in virtù della relazione, ricordata poco sopra, la sommatoria $\sum\lambda^2$ vale:

$$\sum\lambda^2 = \sum x^2 + \sum y^2 + \sum z^2$$

Avendo considerato tutti i cammini λ possibili, abbiamo considerato contemporaneamente tutti i cammini percorsi secondo le direzioni fondamentali, quindi $\sum x^2, \sum y^2, \sum z^2$, divisi per il numero totale di molecole ci danno ancora i cammini quadratici Δx^2, Δy^2, Δz^2.

ed essendo tutte le direzioni ugualmente probabili :

$$\Delta_x = \Delta_y = \Delta_z \quad \text{quindi} \quad \lambda^2_0 = 3\Delta^2_x$$

Perciò la formula di Karpen per il coefficiente di diffusione D:

$$D = \frac{\lambda_0 u_0}{6} = \frac{\lambda^2_0}{6\theta} \tag{8}$$

(dove u_0 è la velocità media e θ il tempo medio impiegato nel percorso λ_0) equivale alla formula di Einstein:

$$\frac{\Delta^2_x}{2\theta} \tag{9}$$

La formula di Karpen si può ottenere ancora mediante un ragionamento analogo, ma che per la sua possibilità di rappresentazione geometrica mi sembra presentare maggior facilità. Calcoliamo al solito l'efflusso di molecole attraverso un piano, π, posto nella soluzione perpendicolarmente alla direzione x, secondo la quale esiste il gradiente di concentrazione $\frac{dn}{dx}$, n essendo il numero di molecole per unità di volume sul piano π. Consideriamo quindi un piano parallelo A, a sinistra di π e alla distanza x da quest'ultimo. La concentrazione sul piano A vale:

$$n - \frac{dn}{dx} x$$

Nello strato infinitesimo di spessore dx, a superficie unitaria, sul piano A, il numero di molecole è pertanto:

$$\left(n - \frac{dn}{dx} x\right) dx$$

Se λ_0 è il cammino medio che supponiamo uguale per tutte le molecole e θ_0 il tempo impiegato a percorrerlo, dopo il tempo θ_0 una molecola determinata si troverà in un punto della superficie sferica tracciata con raggio λ_0 e centro nel punto occupato inizialmente.

Per calcolare l'efflusso, durante il tempo θ_0, dobbiamo calcolare il numero di molecole che sono passate a destra del piano π, cioè, imma-

ginando di aver tracciato per ogni molecola la sfera suddetta, il numero di molecole che vengono a trovarsi in un punto delle calotte sferiche, sezionate dal piano, dalla banda destra. Poichè le direzioni sono tutte ugualmente possibili, la probabilità che la molecola venga a trovarsi in una regione piuttosto che in altre della superficie sferica risulta proporzionale all'area delle regioni considerate. Pertanto il rapporto tra l'area della calotta e l'area totale della sfera ci dà la probabilità perchè la molecola abbia oltrepassato il piano π. Poichè l'area delle zone sferiche è proporzionale alla loro altezza, tale rapporto vale evidentemente:

$$\frac{\lambda_0 - x}{2\lambda_0}$$

Ripetendo il ragionamento per tutte le molecole che si trovano a sinistra di π (ed evidentemente a distanza non superiore a λ_0) e sommando le probabilità singole, otteniamo [15] il numero di molecole che hanno complessivamente oltrepassato il piano π, cioè l'efflusso, Φ_1, da sinistra verso destra, nel tempo θ_0:

$$\Phi_1 = \int_0^{\lambda_0} \left(n - \frac{dn}{dx}\, x\right) \frac{\lambda_0 - x}{2\lambda_0}\, dx$$

È questa l'espressione ottenuta dal Karpen. Con calcoli immediati si giunge alla:

$$\Phi_1 = \frac{\lambda_0}{4}\left(n - \frac{\lambda_0}{3}\,\frac{dn}{dx}\right) \tag{10}$$

Ripetendo lo stesso ragionamento per la regione a destra di π, per cui basta invertire il segno di $\frac{dn}{dx}$, si ottiene:

$$\Phi_2 = \frac{\lambda_0}{4}\left(n + \frac{\lambda_0}{3}\,\frac{dn}{dx}\right) \tag{11}$$

(15) Evidentemente è lecito confondere la somma delle probabilità con il numero reale di molecole passate (cioè la « probabilità » con la « frequenza ») dato il grande numero di queste ultime.

E, sommando algebricamente, la portata totale della diffusione nel tempo θ_0 risulta:

$$\Phi_0 = \Phi_2 - \Phi_1 = \frac{\lambda^2_0}{6} \frac{dn}{dx} \qquad (12)$$

Ossia nell'unità di tempo, ponendo $u_0 = \frac{\lambda_0}{\theta_0}$ (velocità media).

$$\Phi = \frac{\lambda_0 u_0}{6} \frac{dn}{dx} \qquad (13)$$

È questa la formula, già ricordata, di Karpen, che ho dimostrato ancora identica a quella di Einstein.

Il ragionamento si può migliorare, considerando non più il cammino medio, uguale per tutte le molecole, ma, per ciascuna di queste, il *cammino realmente percorso tra due urti successivi.* Chiamiamo con $\varphi(\lambda)d\lambda$ e con $\psi(\theta)d\theta$ rispettivamente i fattori di probabilità, per cui occorre moltiplicare il numero totale di molecole, onde avere ([16]) il numero di queste che percorrono, prima di subire un nuovo urto, un tratto compreso tra λ e $\lambda + d\lambda$ e che subiscono un urto nell'intervallo di tempo da θ a $\theta + d\theta$. Per le $\psi(\theta)d\theta\varphi(\lambda)d\lambda(n - \frac{dn}{dx} x)dx$ molecole dello strato A tracciamo la superficie sferica di raggio λ. Ripetendo il ragionamento precedente, per ciascuna delle molecole considerate vi è probabilità $\frac{\lambda - x}{2\lambda}$ di avere oltrepassato il piano π, prima di subire un nuovo urto ([17]).

([16]) Il cammino λ si intende computato in valore assoluto come distanza tra punto iniziale (1° urto) e punto finale (2° urto), qualunque sia la direzione. Qui si considerano $\varphi(\lambda)$ e $\psi(\theta)$ indipendenti da x (cioè in altre parole si ammette costante il cammino medio delle molecole tra due urti successivi), ciò che si può concedere in prima approssimazione finchè le soluzioni sono sufficientemente diluite e le variazioni di concentrazione non troppo forti. L'integrale rispetto a $d\lambda$ si estende tra zero e infinito, ma in realtà, come è noto, per valori crescenti di λ, $\varphi(\lambda)$ si riduce rapidamente a valori minimi. Per la stessa ragione si può ammettere costante il gradiente di concentrazione, $\frac{dn}{dx}$, assumendo il valore corrispondente al piano π. Inoltre si presume come di solito che la configurazione rimanga immutata nell'intervallo di tempo considerato: si astrae cioè dalla variabile tempo, studiando la diffusione per un istante determinato. ([17]) E quindi un cambiamento di velocità e di direzione. Le molecole, appena urtate, rientrano in calcolo tra le molecole considerate per lo strato e nell'istante in corrispondenza del quale è avvenuto l'urto. Il computo infatti si estende a tutte le molecole; la divisione del tempo, per ciascuna, in periodi corrispondenti a due urti successivi essendo soltanto un artifizio di calcolo.

Calcoliamo l'efflusso, eseguendo come dianzi la sommatoria delle probabilità. Ora dobbiamo estendere la sommatoria a tutte le molecole che da uno strato a distanza x da π hanno percorso un cammino λ superiore a x, prendendo in considerazione tutti gli strati possibili durante un intervallo di tempo unitario.

In altre parole dobbiamo eseguire l'integrale [16]:

$$\int_{\theta}^{\theta+1} \psi(\theta)d\theta \int_{0}^{\infty} \varphi(\lambda)d\lambda \int_{0}^{\lambda} \left(n - \frac{dn}{dx}\, x\right) \frac{\lambda - x}{2\lambda}\, dx \tag{14}$$

ossia con calcoli analoghi a quelli che portano alla formula (10):

$$\Phi_1 = \int_{\theta}^{\theta+1} \psi(\theta)d\theta \int_{0}^{\infty} \frac{\lambda}{4} \left(n - \frac{\lambda}{3}\, \frac{dn}{dx}\right) \varphi(\lambda)d\lambda \tag{15}$$

Per l'efflusso da destra verso sinistra otteniamo analogamente (cfr. formula 11):

$$\Phi_2 = \int_{\theta}^{\theta+1} \psi(\theta)d\theta \int_{0}^{\infty} \frac{\lambda}{4} \left(n + \frac{\lambda}{3}\, \frac{dn}{dx}\right) \varphi\lambda d\lambda \tag{16}$$

E sommando algebricamente:

$$\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = \frac{1}{6}\, \frac{dn}{dx} \int_{\theta}^{\theta+1} \psi(\theta)d\theta \int_{0}^{\infty} \lambda^2 \varphi(\lambda)d\lambda$$

Ora l'espressione sotto il secondo integrale rappresenta la media quadratica dei cammini percorsi dalle molecole tra due urti successivi, cioè quello che si suole chiamare «cammino medio». Poniamo pertanto:

$$\int_{0}^{\infty} \lambda^2 \varphi(\lambda)d\lambda = \lambda^2_0 \tag{17}$$

D'altra parte gli urti sono ugualmente probabili in ogni istante e per tutte le molecole, per cui $\psi(\theta)$ deve essere costante e l'integrale:

$$\int_{\theta}^{\theta+1} \psi(\theta)d\theta$$

rappresenta il numero medio di urti subito da una molecola nell'unità di tempo e quindi vale il reciproco del tempo medio di libero percorso tra due urti successivi. Indicando quest'ultimo con θ_0, esso vale $\frac{1}{\sigma}$. Sostituendo noi troviamo pertanto:

$$\Phi = \frac{1}{6} \frac{\lambda^2_0}{\theta_0} \frac{dn}{dx} \qquad (12)$$

giungiamo cioè alla formula (12) e alla (13), *dopo di aver messo in evidenza il vero significato del cammino medio,* λ_0, introdotto dianzi a priori nel calcolo.

È noto come il cammino medio si possa calcolare con formule, più o meno approssimate, dalle quali esso risulta proporzionale a

$$\frac{1}{n\sigma^2}$$

dove n è il numero di molecole nell'unità di volume e σ il diametro della molecola considerata [18].

Ricordando ancora che:

$$Mu_0 = 3RT \qquad (18)$$

(M essendo la massa molecolare) si ricava come il coefficiente di diffusione D deve essere proporzionale a:

$$\frac{1}{n\sigma^2}\sqrt{\frac{RT}{M}} \qquad (19)$$

cioè esso deve dipendere [19] non soltanto dal peso molecolare (M) ma anche dalla densità della soluzione $\left(\frac{1}{n}\right)$ e dalla grossezza della molecola (σ).

[18] Secondo il ragionamento di Maxwell, per una molecola di massa m' mobile tra un eccesso di molecole di massa m, σ risulta la media dei diametri delle due specie di molecole (nel nostro caso del solvente e del soluto). [19] La formula data dal prof. Karpen: $D\sqrt{M}$ = costante e da lui proposta per la determinazione dei pesi molecolari in casi dubbi, risulta pertanto troppo lontana dal vero. Infatti gli scarti che

In ultimo il prof. Karpen considera il caso in cui le molecole siano sottoposte, oltre che al gradiente di concentrazione, anche a un campo di forze tale che la forza esercitata sulle singole molecole sia τ ed ammette l'ipotesi che il campo di forze e la dissimmetria di velocità, che ne risulta per le molecole secondo la direzione del loro moto, non alterino il valore del cammino medio percorso.

Ciò equivale a considerare l'efflusso reale come risultante dalla sovrapposizione di due efflussi distinti, l'uno causato dal moto browniano, l'altro dal campo di forze applicato. Si ritrova perciò in tal modo la formula di Nernst, calcolata nelle stesse condizioni, nella quale però ora figura esplicitamente l'espressione (12) del coefficiente di diffusione:

$$\Phi = \frac{u_0 \lambda_0}{6}\left(\frac{dn}{dx} - \frac{n\tau}{RT}\right) \tag{20}$$

3. **Sulla f. e. m. di contatto tra due soluzioni non miscibili.** — Nel lavoro, più volte citato, sulla f. e. m. di contatto, ricollegandomi alle idee di Nernst e numerosi altri, ho dimostrato ancora come la f. e. m. tra un elettrodo e un elettrolita non differisce essenzialmente dalla f. e. m. tra due soluzioni non miscibili, in equilibrio, potendosi calcolare sempre con formule analoghe, nelle quali figurano coefficienti di ripartizione (osmotica). Ciò, come si è messo dianzi in evidenza, equivale a introdurre esplicitamente sotto una forma intuitiva e generale il lavoro delle forze molecolari o « di Laplace ». Effettivamente anche il prof. Karpen giunge ad espressioni che sono del tutto equivalenti.

La trattazione, svolta in questo modo, astraendo da ogni relazione preconcetta tra i coefficienti di ripartizione o le forze molecolari relativi a specie diverse, risulta, come è evidente, indipendente dal secondo principio della termodinamica. Questo ultimo viene introdotto soltanto quando si voglia escludere la possibilità di una circolazione di regime delle particelle neutre ed elettricamente caricate, imponendo in altre parole la condizione di « vero » equilibrio. Ciò comporta una relazione particolare tra i coefficienti di ripartizione, e quindi tra le forze di Laplace, relativi alle monadi di specie diversa. *Qualunque relazione diffe-*

---

si notano nei valori riferiti dal Karpen stesso devono dipendere non soltanto da fenomeni di associazione ecc. che alterano la massa molecolare, ma ancora dalla *diversa grossezza e forma* delle molecole (grossezza e forma che alla loro volta vengono alterate dai fenomeni di associazione: solvatazione, polimerizzazione ecc.) e dalla *densità diversa* delle soluzioni.

rente fra dette grandezze contraddice pertanto il secondo principio e conduce necessariamente all'affermazione dell'esistenza di un regime isotermo. Questo spiegherebbe l'esistenza di pile che funzionano trasformando in modo ciclico calore ambiente in lavoro elettrico, ma, come ho più volte insistito in questo e nel precedente lavoro, esso si presenta del tutto inattendibile, tanto meno necessario come invece afferma ([20]) il professor Karpen. Questi infatti trova che l'applicazione del secondo principio porta a risultati manifestamente assurdi, soltanto *perchè ammette in precedenza un'ipotesi arbitraria, la quale, per quanto si è detto poco sopra, comporta una contraddizione al principio stesso,* contraddizione che si ritrova *a fortiori* nei risultati.

Cominciamo per semplicità, come ha fatto il Karpen stesso, a considerare due fasi a contatto, nelle quali si trovi ripartita una specie molecolare, M, capace di dissociarsi in p particelle μ, elettricamente neutre. Siano θ_M e θ_μ i lavori delle forze molecolari nel passaggio delle monadi corrispondenti dall'una all'altra fase. Il prof. Karpen *ammette senz'altro* che:

$$\theta_M = p\theta_\mu \tag{21}$$

In questo consiste l'errore logico, da cui scaturiscono le contraddizioni, di cui si è detto.

La condizione (21) significa infatti che la differenza tra il potenziale delle forze molecolari nelle due fasi è la stessa per le molecole intere come per il complesso corrispondente di molecole dissociate: la dissociazione è manifestamente in relazione con le forze che il solvente esercita sulle molecole che si dissociano, perciò in tali condizioni si comprende come, se le forze sono le stesse, anche le costanti di dissociazione K_1 e K_2 nelle due fasi debbono essere le stesse. Il secondo principio conduce precisamente a questa conclusione, che risulta pertanto in pieno accordo con le premesse. Soltanto quando il potenziale delle forze molecolari è diverso per le molecole intere e per le molecole dissociate, le costanti di dissociazione possono essere diverse: si intuisce facilmente come esse debbono trovarsi in relazione stretta fra di loro: il secondo principio ci dice appunto come:

$$RT \log \frac{K_1}{K_2} = \theta_M - p\theta_\mu \tag{22}$$

([20]) **Bull. Ac. Roum., n. 1 (1926) dove il prof. Karpen sviluppa calcoli laboriosi per esprimere algebricamente la configurazione di regime ammessa, applicando le formule della diffusione, dianzi discusse.**

e cioè il termine $RT\log\frac{K_1}{K_2}$ misura precisamente la differenza tra i lavori [21] di dissociazione nelle due fasi: se i lavori sono uguali, la dissociazione è naturalmente la stessa.

Il ragionamento si ripete del tutto analogo nel caso di una molecola disciolta MR dissociata in due joni M^+ e R^-. La costante di dissociazione può essere diversa nei due solventi soltanto se il lavoro di dissociazione è diverso. Ponendo a priori, con notazione ormai evidente:

$$\theta_{MR} = \theta_{M+} + \theta_{R-} \qquad (23)$$

come ha fatto il prof. Karpen, si ritrova, ancora, naturalmente, che

$$K_1 = K_2$$

poichè ancora *soltanto in questo caso la condizione* (23) *non esclude il secondo principio.*

D'altra parte la legge di Walden, invocata pure da Karpen nella sua discussione, imponendo l'uguaglianza dei rapporti tra le concentrazioni delle molecole neutre e degli joni dissociati, non è compatibile con l'uguaglianza delle costanti di dissociazione, salvo il caso in cui le concentrazioni siano le stesse nelle due fasi. Ora uguaglianza di concentrazione comporta uguaglianza di «attrazione» dei due solventi per il soluto, cioè in altre parole [22]:

$$\theta_{MR} = 0 \qquad (25)$$

La conclusione, cui giunge il prof. Karpen, combinando la condizione [23], da lui introdotta a priori, con il secondo principio e la legge di Walden:

$$\theta_{MR} = \frac{\theta_{MR}}{2} \qquad (26)$$

[21] Cioè tra le «energie libere» di Helmholtz. Basta considerare il ciclo isotermo di passaggio di una monade M in un senso, dissociazione delle monade nelle p particelle, passaggio di queste ultime in senso contrario e ricombinazione. [22] Infatti il lavoro θ, eseguito dalle forze molecolari durante il passaggio dall'una all'altra fase, vale precisamente la differenza dei potenziali di dette forze nei due solventi, mentre le forze esercitate dai due solventi sulle molecole disciolte, nel caso ora considerato, debbono essere uguali, perciò i potenziali sono uguali e la differenza θ nulla. [23] Ricordo che nelle condizioni di equilibrio:

$$\theta_{MR} = RT\log\frac{[MR]_1}{[MR]_2}$$

esprime naturalmente lo stesso risultato, poichè assurda sempre, salvo nel caso in cui $\theta_{MR} = 0$.

La relazione

$$\theta_{MR} = \frac{\theta_{M+} + \theta_{R-}}{2} \tag{27}$$

la quale esprime semplicemente la combinazione del 2° principio con la legge di Walden si presenta invece del tutto attendibile. Infatti nelle condizioni di equilibrio ([23]) l'esistenza del campo elettrico uguaglia le forze che agiscono sulle specie diverse di joni, ed il lavoro ([24]) di passaggio risulta per ambedue uguale al valore « medio » $\frac{\theta_{M+} + \theta_{R-}}{2}$. Se il rapporto delle concentrazioni poi è lo stesso, come vuole la legge di Walden, anche la differenza di « attrazione » esercitata dai due solventi sulle molecole neutre e sugli joni — cioè il lavoro ([24]) di passaggio — deve essere lo stesso, ciò che viene espresso ([25]) analiticamente dalla (27).

4. **La forza termoelettromotrice di contatto e il fenomeno di Soret.** — La circolazione pretesa dal prof. Karpen al contatto tra due solventi non miscibili, a temperatura uniforme, si r.trova necessariamente al contatto tra due soluzioni a temperatura differente, come ho dimostrato ([26]) a proposito del cosidetto fenomeno di Soret ([27]).

---

mentre:

$$RT \log \frac{[M^+]_1}{[M^+]_2} = RT \log \frac{[R^-]_1}{[R^-]_2} = \theta_{M+} + \Delta V = \theta_{R-} - \Delta V = \frac{\theta_{M+} + \theta_{R-}}{2}$$

dove ΔV è il salto di potenziale elettrico tra la fase 2 e la fase 1. ([24]) Dovuto alle forze molecolari ed elettriche, uguale al lavoro di espansione $RT \log \frac{[\ ]_1}{[\ ]_2}$. ([25]) È oramai ovvio ripetere che tutte le relazioni nelle quali figurano i lavori delle forze molecolari si possono esprimere ancora valendosi dei coefficienti di ripartizione, o dei potenziali termodinamici o delle tensioni di espansibilità, essendo tutte forme diverse dallo stesso concetto essenziale. ([26]) In un lavoro presentato come tesi di Laurea alla R. Scuola di Ingegneria di Torino (1923), rimasto finora inedito. Un cenno ne ha dato questa Gazz., **56**, 357-65 (n. 5. 1926). ([27]) Il fenomeno di Soret consta, come è noto, nella diffusione « termica », che si riscontra portando due parti di una soluzione omogenea a differente temperatura. Mantenendo il salto di temperatura invariato per un periodo di tempo sufficiente, si viene a determinare una configurazione permanente (di regime) nella concentrazione dei vari punti della soluzione e nella distribuzione del potenziale elettrico, in relazione alla configurazione di temperatura.

È nota infatti l'estrema complessità [28] delle reazioni che hanno luogo in una soluzione, per cui esistono numerose specie diverse di monadi in equilibrio fra di loro. Variando la temperatura, tutti gli equilibri si spostano in modo vario, per cui mentre alcune concentrazioni crescono altre diminuiscono e le monadi diverse sono pertanto sollecitate a « diffondere » in sensi contrari, reagendo nelle varie zone a seconda delle condizioni di temperatura, per trasformasi le une nelle altre [29]. Quando in ogni zona si stabilisce l'uguaglianza nel numero di monadi di una data specie che arrivano e che scompaiono [30], la configurazione non varia più e si ha il « regime ». Questo regime però qui non è affatto contrario al secondo principio di termodinamica, perchè esso comporta una « degradazione » di energia, e cioè una trasmissione di calore dai punti a temperatura più alta verso i punti a temperatura più bassa [31], contrariamente al caso descritto dal prof. Karpen

CONCLUSIONE.

Il secondo principio della termodinamica, rettamente applicato, conduce pertanto a conseguenze del tutto attendibili. L'assurdità compare soltanto quando si introduca arbitrariamente una ipotesi contraddittoria, la quale esclude di per sè stessa il principio, come si riscontra nel ragionamento del prof. Karpen, testè discusso. Del resto l'ipotesi in parola, come ogni altra diversa, ad un esame approfondito risulta sempre assai meno convincente della condizione imposta dal secondo principio, anche astraendo da ogni preconcetto sulla validità di quest'ultimo [32].

(28) Cui ho accennato in vari lavori precedenti, ricollegandomi alle idee così profonde dello Smits [in particolare in questa Gazz., 54, 750 65 (n. 10, 1924)]. (29) La grande complessità degli equilibri di cui si è detto, e la influenza della temperatura su di essi, spiegano le apparenti anomalie, riscontrate nello studio della configurazione delle concentrazioni, determinate da un salto di temperatura (cfr. nota 26). (30) Sia per « diffusione » come per « reazione ». (31) Infatti i valori di equilibrio, di cui si è detto, si spostano nel senso delle reazioni endotermiche al crescere della temperatura, come è noto dalla Chimico Fisica. (32) Contrariamente a quanto afferma il prof. Karpen in una sua nota recentissima [J. de Phys. [6], 7 1926] nella quale riferisce su un altro tipo di pile, già citato nella nota 1, che sembrano dimostrare il moto perpetuo di seconda specie. Egli ripete ancora un ragionamento essenzialmente uguale al precedente, ora discusso, nel quale però non enuncia più a priori la condizione arbitraria (23), ma asserisce pur sempre l'impossibilità della condizione particolare voluta dal secondo principio.

Il prof. Karpen chiude la sua memoria ([33]), asserendo che le pile da lui trovate costituiscono soltanto un caso particolare dei fenomeni che contraddicono il principio. Egli asserisce che quest'ultimo viene soddisfatto soltanto nella misura in cui si può « attribuire lo scambio di calore alla variazione di volume di un gaz perfetto, o di un gaz che risponde a certe condizioni teoriche ».

Ora le relazioni tra le varie grandezze energetiche, ottenute applicando correttamente il secondo principio della termodinamica, esprimono ([34]) sostanzialmente due affermazioni assiomatiche: che l'energia termica ammette la decomponibilità in due fattori di tensione e di capacità ([35]) e che come fattore di tensione dell'energia termica si può assumere la temperatura assoluta. L'affermazione del prof. Karpen corrisponde quindi ad affermare che tale decomponibilità non è possibile. o, se possibile, che la temperatura non rappresenta il fattore di tensione, se non nel caso dell'intervento di un gaz, nelle condizioni anzidette. La cosa si presenta estremamente inattendibile e, comunque, non può essere accettata senza una discussione minuta dei ragionamenti e una analisi profonda dei fatti sperimentali a riprova.

La stessa essenza delle pile di Karpen, come viene da questi prospettata, mi sembra assai contestabile. Infatti, pur essendo l'esistenza delle pile, *sperimentalmente* riscontrate dal prof. Karpen, fuori discussione, la loro spiegazione, come ho già detto all'inizio di questo lavoro, mi sembra possa trovarsi in un meccanismo di funzionamento assai diverso da quello proposto ([36]).

Riassunto.

Ricollegandomi alla teoria da me precedentemente svolta ([2]), ho dimostrato la generalità del calcolo delle f. e. m. di contatto, basato sul concetto delle forze molecolari, le quali agiscono sulle varie monadi costituenti, e obbligano queste a « ripartirsi » tra le fasi a contatto. Lo sviluppo del

([33]) Più volte citata: Bull. Ac. Roum., X, n. 1 (1926). ([34]) Ciò che ho messo in evidenza in una serie di lavori recenti sull'Energetica. ([35]) Come altre forme di energia, le quali si presentano spontaneamente decomposte. ([36]) Il prof. Karpen stesso ammette che la f. e. m. osservata sperimentalmente differisce in grandezza, e talora anche in segno, dalla f. e. m. calcolata mediante la propria teoria. Sembra poco convincente attribuire tale disaccordo soltanto alla difficoltà del calcolo e all'incertezza dei dati numerici; esso può piuttosto provenire dalla diversità essenziale del meccanismo di interpretazione.

calcolo si può basare sull'impiego dei coefficienti di ripartizione — come nella mia nota citata — oppure esprimendo esplicitamente le forze molecolari — come ha fatto il prof. Karpen, sotto il nome di « forze di Laplace » — o dei potenziali termodinamici, o delle tensioni di espansibilità (Gay) ecc.; il potenziale elettrolitico calcolato mediante la « tensione di soluzione » di Nernst rientra come caso particolare; la f. e. m. di contatto tra due metalli si può calcolare ancora applicando le espressioni generali trovate, le quali equivalgono sostanzialmente a quelle volute dalla teoria elettronica completata da Lorentz; e tra le varie grandezze vigono relazioni ovvie che ne chiarificano il significato fisico, mentre d'altra parte le teorie svolte facendo uso dell'uno o dell'altro concetto fondamentale si equivalgono identicamente. Ho inoltre rettificate alcune critiche, mosse (6) dal prof. Karpen alla teoria di Nernst.

Ho esaminato pure il fenomeno della diffusione dal punto di vista statistico, rilevata l'equivalenza tra le formule di Einstein e quella di Karpen. ed ho proposto un'altra dimostrazione generale, atta a precisare il concetto di « cammino medio » che compare nelle formule, discutendo quindi le relazioni tra il coefficiente di diffusione calcolato e la natura della soluzione.

Ho analizzato infine dal punto di vista teorico le relazioni tra l'equilibrio di ripartizione, la forze elettromotrice di contatto tra due soluzioni e il secondo principio della termodinaminca, trovando la ragione delle contraddizioni riscontrate dal prof. Karpen in una ipotesi arbitraria, da questi introdotta a priori nel calcolo, incompatibile con il secondo principio. Quest'ultimo, rettamente applicato, conduce invece a relazioni attendibili, assai più convincenti di quella ammessa dal professor Karpen stessa.

Ho accennato infine alla ragione per cui la circolazione invocata dal prof. Karpen nel caso dei contatti isotermi, e per questi inattendibile, sussiste invece necessariamente nel caso di un salto di temperatura e fornisce la spiegazione plausibile delle anomalie riscontrate nello studio del cosidetto fenomeno di Soret.

Torino. — Laboratorio di Elettrochimica e chimico fisica. R. Scuola d'Ingegneria. Ottobre 1927 (V).

VINASSA Paolo. — Il numero molecolare.

In una mia precedente nota ([1]), potei dimostrare che almeno il 99 % dei corpi costituenti la crosta terrestre ha « numero molecolare » pari.

Per « numero molecolare » si deve intendere la somma dei numeri atomici di tutti i componenti una molecola.

Già sin dal 1914, G. Oddo in una postilla ad una sua Nota ([2]), aveva fatto presente come certi elementi, i quali da soli costituiscono l'enorme maggioranza (99.5 %) dei corpi esistenti sulla terra, e cioè, in ordine d importanza, i 20 seguenti: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, C, Cl, Br, P, S, Ba, Mn, Sr, N, Fl e Cr avessero pesi atomici, che di poco differivano da un multiplo di 4. Facevano eccezione 8, tra cui tre soli veramente importanti.

L'applicazione del numero atomico fatta dall'Harkins ([3]) per lo stesso argomento non fece fare un passo alla questione, anzi la peggiorò nel senso che ben dieci di tali corpi hanno numero atomico dispari.

Ma se, come ho fatto nella mia succitata nota, si prendono, invece degli atomi, i composti di tali corpi si vede che, praticamente, tutti hanno numero molecolare pari.

Facendo le mie ricerche sui principali costituenti della crosta terrestre, ho potuto dimostrare che dei felspati, che da soli costituiscono quasi il 60 % delle rocce eruttive, nemmeno uno ha numero molecolare dispari. Lo stesso si riscontra nei pirosseni, colla sola eccezione della Egirina. E tutti a numero molecolare pari sono: la silice, le miche ed i composti del Ti e del P.

Si può quindi logicamente concludere che tutti i minerali costituenti le rocce eruttive sono di numero molecolare pari.

Altrettanto avviene per le rocce sedimentarie. Solamente pochi composti metallici presentano numero molecolare dispari.

Tanto l'idrosfera quanto l'atmosfera hanno poi corpi tutti a numero molecolare pari.

Era dunque giustificata la regola che espressi: « Negli involucri terrestri la quasi totalità dei composti ha numero molecolare pari ».

([1]) « I costituenti degli involucri terrestri ed il "numero molecolare" ». Rend. R. Acc. Lincei, 6, V, p. 229, febbraio 1927. ([2]) *Oddo G.* « Struttura degli atomi radioattivi ». Questa Gazzetta, 44, 1, p. 233. ([3]) *Harkins J.*, Journal Amer. Chem. Soc., 39, 41 ; Phylosophical Magazin, 42, pag. 386.

La regolarità notata nei corpi componenti la crosta terrestre mi ha spinto ad interessarmi più estesamente di questo numero molecolare.

Ho sottoposto a indagine tutti composti più noti, sia naturali sia artificiali, inorganici ed organici, servendosi degli elenchi pubblicati nell'annata 1927 del Chemiker-Kalender [1]. I risultati a cui son giunto hanno una certa importanza, e permettono di stabilire, come legge, quanto empiricamente era stato già notato, ad esempio, sulla parità delle valenze.

Di circa 700 minerali, appena un'ottantina hanno numero molecolare dispari. Una statistica accurata di questi minerali non può esser fatta, data l'incertezza che regna sulla formula di parecchi di essi.

Invece maggior esattezza può aversi dallo studio dei corpi artificiali. Dei corpi inorganici sono elencati nel Chemiker-Kalender oltre 900 composti. Tra questi solo 79 hanno numero molecolare dispari.

Molto maggiore è invece la proporzione nei composti organici. Oltre 3000 sono compresi negli elenchi citati. Ebbene di questi 3000 (esattamente 3031) solo 23 hanno numero molecolare dispari.

Credo quindi di poter modificare ed ampliare la regola geologica sopra accennata, che diverrebbe così una vera e propria legge chimica e cioè: *tutti i corpi chimici, naturali e artificiali, organici e inorganici hanno, di regola, numero molecolare pari.*

Data la eccezionalità dei corpi a numero molecolare dispari può avere un certo interesse il notarli.

Tra i minerali non farò speciali citazioni; poichè, come ho detto, per parecchi, la formula è tutt'altro che sicura. Basterà accennare che tra i tipi a numero molecolare dispari predominano i composti di Co, Cu, As, Fe, Ni, Sb, Mn, Pb, U e di molte tra le terre rare. Cioè precisamente di quei corpi che vedremo dare composti a numero molecolare dispari anche tra le combinazioni artificiali.

* * *

Dei composti artificiali inorganici hanno numero dispari i seguenti:

$BaMnO_4$	$TiCl_3$	NO
K_2MnO_4	TiN	PrO_2
$K_2SnO_3 + 3H_2O$	UCl_3	$IrCl_4$
$GaCl_2$	$VaCl_4$	$Ir(NH_4)_2Cl_6$
$NdCl_3$	WCl_5	$Ni(ON)_3$
HgN_3	ClO_2	$RuCl_3$
$HgNO_3 + H_2O$	$H_2PO_3.H_2O$	

[1] **Chemiker-Kalender, Berlin, 1927, Bnd II.**

ed inoltre: Fe con 9 composti dispari contro 20 pari; Mo che ha 4 dispari contro 8 pari, Ce con 3 dispari contro 5 pari. Il Cu presenta quasi la metà di composti dispari: 11 contro 12 pari. Poi in assoluta maggioranza vengono i composti del Cr (9 dispari contro 5 pari), del Co (11 dispari contro 5 pari) e finalmente il Mn che ne ha ben 12 dispari contro 2.

Possiamo dunque concludere che soltanto una piccola parte di elementi dà composti con numeri molecolari dispari. Tra questi predominano il Mn, il Co, il Cr, il Cu, il Ce, il Mo e il Fe. Poi in minor proporzioni: Ti, Ir e Hg; e finalmente, con un solo rappresentante per ciascuno: Cl, P, N, Sn, Ni, Ru, Va, W, U, Ga, Nd e Pr.

* * *

Tra i corpi organici, come si visto, i composti a numero molecolare dispari sono una sparuta minoranza. Tra essi citiamo:

Acetilchinina	Ac. glicerinfosfotico.
Aldeidammoniaca	Ac. itaconico.
Metilisopropilcarbinolo	Lactamide.
Ac. berberonico	Mesorcina.
Bromacetofenone	Metilanilina.
Ceruleina	Cicloeptano.

poi il formiato di Cu, gli acetati di Cu e di Co, il tricloruro di cacodile nei quali compare un corpo metallico appunto di quelli che già avevano dato composti a numero molecolare dispari tra i corpi inorganici.

* * *

Da quanto sopra ho esposto e da altri studi che in parte ho pubblicato ([5]) ed altri ho in corso, ritengo di poter dire che la eccezionalità dei corpi a numero molecolare dispari ed il loro accantonamento per determinati metalli possano dar materia ad interessanti ricerche, specialmente in relazione alla struttura della molecola ed ai suoi legami interni.

Pavia. — Istituto di Geologia della R. Università.

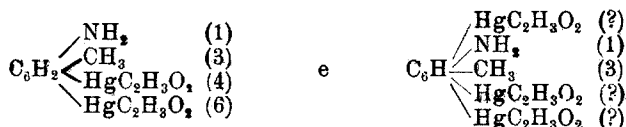
([5]) « Il " numero elettronico „ ed i costituenti terrestri ». Rend. R. Accad. Lincei, 6 V, pag. 940 giugno 1927. « Elettroni e Simmetria », Nuovo Cimento, IV, 10, pag. 381.

VECCHIOTTI L. — **Sulla posizione occupata dai gruppi aceto-mercurici $(HgC_2H_3O_2)'$ nelle aniline aventi nel nucleo un gruppo alogenico e un residuo idrocarburico. - Nota II.**

In una nota precedente [1], considerando i composti mercuriati della m.nitroanilina preparati da Jakson e Peakes [2]:

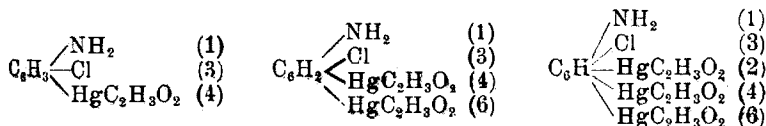
$$C_6H_3\left<\begin{array}{ll} NH_2 & (1)\\ NO_2 & (3)\\ HgC_2H_3O_2 & (4)\end{array}\right. \quad e \quad C_6H_2\left<\begin{array}{ll} NH_2 & (1)\\ NO_2 & (3)\\ HgC_2H_3O_2 & (4)\\ HgC_2H_3O_2 & (6)\end{array}\right.$$

quelli della m.toluidina ottenuti da W. Schoeller e da W. Schrauth [3]:

$$C_6H_2\left<\begin{array}{ll} NH_2 & (1)\\ CH_3 & (3)\\ HgC_2H_3O_2 & (4)\\ HgC_2H_3O_2 & (6)\end{array}\right. \quad e \quad C_6H\left<\begin{array}{ll} HgC_2H_3O_2 & (?)\\ NH_2 & (1)\\ CH_3 & (3)\\ HgC_2H_3O_2 & (?)\\ HgC_2H_3O_2 & (?)\end{array}\right.$$

e parecchi altri formatisi nel corso delle mie ricerche sull'azione dell'acetato mercurico sulla m.toluidina [4]:

$$C_6H_3\left<\begin{array}{ll} NH_2 & (1)\\ CH_3 & (3)\\ HgC_2H_3O_2 & (4)\end{array}\right. \quad \cdot \quad C_6H_3\left<\begin{array}{ll} NH_2 & (1)\\ CH_3 & (3)\\ HgC_2H_3O_2 & (2)\\ HgC_2H_3O_2 & (5)\end{array}\right.$$

sulla m.cloroanilina [5]:

$$C_6H_3\left<\begin{array}{ll} NH_2 & (1)\\ Cl & (3)\\ HgC_2H_3O_2 & (4)\end{array}\right. \quad C_6H_2\left<\begin{array}{ll} NH_2 & (1)\\ Cl & (3)\\ HgC_2H_3O_2 & (4)\\ HgC_2H_3O_2 & (6)\end{array}\right. \quad C_6H\left<\begin{array}{ll} NH_2 & (1)\\ Cl & (3)\\ HgC_2H_3O_2 & (2)\\ HgC_2H_3O_2 & (4)\\ HgC_2H_3O_2 & (6)\end{array}\right.$$

(1) Questa Gazzetta, 57. 485 (1927). (2) Am. Chem. J., 39, 567 (1907). (3) Ber. 45, 2812. (4) Questa Gazzetta, 54, 411 (1924). (5) Questa Gazzetta, 56, 216 (1926).

e infine sulla m.jodoanilina (6):

$$C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ I & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (4) \end{cases} \qquad C_6H\begin{cases} NH_2 & (1) \\ I & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (4) \\ HgC_2H_3O_2 & (6) \end{cases}$$

sono pervenuto a formulare la regola:

Quando dalle aniline, nelle quali la posizione meta rispetto al gruppo NH_2 *è occupata o da un gruppo alogenico o da un residuo idrocarburico si originano per azione dell'acetato mercurico più composti, quello che risulta essere monomercuriato ha sempre il gruppo* ($HgC_2H_3O_2$) *in posizione para rispetto al gruppo aminico e quello bimercuriato ha i due gruppi aceto mercurici nelle posizioni* 4 *e* 6 *oppure, per quanto con minore prevalenza, in quelle* 2-5 (7).

E l'altra:

Quando nel nucleo di una anilina, nella quale la posizione meta è occupata da un gruppo alogenico entrano tre gruppi acetomercurici ($HgC_2H_3O_2$) *essi vanno sempre ad occupare la posizione* 2.4.6 *rispetto al gruppo* NH_2 (8).

Per completare queste ricerche, ho ora preso a studiare l'azione dell'acetato mercurico sopra la m.bromoanilina e a tale scopo ho fatto reagire in soluzione idroalcoolica l'acetato mercurico sopra il doppio della quantità molecolare corrispondente di m.bromoanilina e dopo un riposo di circa due giorni, ho raccolto un precipitato biancastro che purificato convenientemente e cristallizzato dall'alcool, dette luogo alla formazione di ciuffi d'agbi fondenti a 181°.

All'analisi risultò che questo composto contiene un solo atomo di mercurio e gli spetta quindi la formula (I).

Per stabilire la posizione del gruppo acetomercurico ho preparato come in altri casi consimili, l'acetilderivato (II):

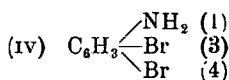
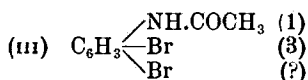
$$(I)\quad C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ Br & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases} \qquad (II)\quad C_6H_3\begin{cases} NHCO.CH_3 & (1) \\ Br & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases}$$

ottenendo un composto bianco formato da scagliette fondenti a 215° che ho disciolto in acido acetico e sottoposto quindi all'azione della quantità calcolata di bromo pure sciolta in acido acetico. Per aggiunta d'acqua.

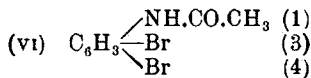
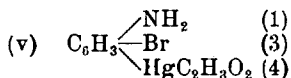
(6) Questa Gazzetta, **57**, 487 (1927). (7) Questa Gazz., **57**, 485 (1927). (8) Questa Gazz., **57**, 491 (1927).

in grande eccesso, si formò un precipitato biancastro che raccolsi su filtro alla pompa e feci cristallizzare dall'alcool. Si formarono dei cristalli aghiformi setacei fondenti a 158° di una bibromoacetanilide non ancora nota, alla quale spetta la formula (III).

La sostanza così ottenuta fu saponificata con alcool assoluto e acido cloridrico concentrato fumante ottenendosi così una sostanza solubile in acqua che per aggiunta di potassa caustica lasciò precipitare una sostanza biancastra che cristallizzata dall'alcool dette luogo alla formazione di scagliette fondenti a 80·81° e che sublimano a 100°. All'analisi risultò essere una bibromoanilina, che non è altro se non quella preparata da Körner [9] la quale ha i due atomi di bromo in posizione 3 e 4 rispetto al gruppo aminico e la formula di struttura (VI):

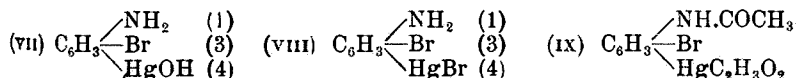
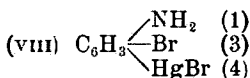
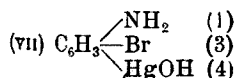
(III) $C_6H_3 \begin{cases} NH.COCH_3 & (1) \\ Br & (3) \\ Br & (?) \end{cases}$ (IV) $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ Br & (3) \\ Br & (4) \end{cases}$

Da ciò risulta che l'atomo di bromo che è andato a sostituire il gruppo $(HgC_2H_3O_2)'$ ha preso la posizione para rispetto al gruppo NH_2 e che quindi al composto da me ottenuto spetta la formula di costituzione (V).

Giova quì rilevare che la acetanilide bibromata da me preparata, avente il p. f. 158° e che ho sopra ricordata non era ancora nota e che quindi le spetta la formula (VI):

(V) $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ Br & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (4) \end{cases}$ (VI) $C_6H_3 \begin{cases} NH.CO.CH_3 & (1) \\ Br & (3) \\ Br & (4) \end{cases}$

Della *p.acetomercurio-m.bromoanilina* ora descritta, ho preparato i seguenti derivati:

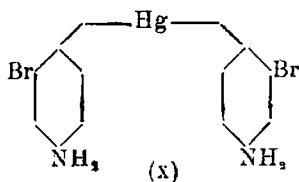
Idrato (VII). — Sostanza bianca costituita da aghetti fondenti a 170° solubili in acido acetico.

Bromuro (VIII). — Sostanza bianca in forma di aghi fondenti a 215° solubili in alcool ed acido acetico.

(VII) $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ Br & (3) \\ HgOH & (4) \end{cases}$ (VIII) $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ Br & (3) \\ HgBr & (4) \end{cases}$ (IX) $C_6H_3 \begin{cases} NH.COCH_3 \\ Br \\ HgC_2H_3O_2 \end{cases}$

[9] **Jahresbericht**, 305 (1875).

Acetilderivato (IV). — Sostanza cristallina formata da scagliette fondenti a 215°.

4.monomercurio-bi-m-bromoanilina :

Hg
Br Br
NH_2 (X) NH_2

Piccoli cristalli bianchi fondenti a 187°.

Da queste mie nuove ricerche ho potuto confermare la regola sopracitata.

Per completare lo studio della mercuriazione delle aniline aventi in posizione meta rispetto al gruppo aminico un atomo di alogeno, ho voluto anche sperimentare l'azione dell'acetato mercurico sopra la m. bromoanilina, molecola e molecola, in soluzione acquosa, allo scopo di ottenere un composto trimercuriato analogo a quello che ho ottenuto facendo reagire in soluzione acquosa, molecola a molecola, la m.cloroanilina e l'acetato mercurico [10] e a quello ottenuto facendo agire ugualmente in soluzion acquosa la m.iodoanilina e l'acetato mercurico in quantità equimoleoolari. Ciò aveva anche un particolare interesse perchè di quest'ultimo composto non ero potuto riuscire a stabilire sperimentalmente la formula di costituzione [11].

Anche in questo caso lasciando in riposo per 48 ore ho ottenuto una sostanza biancastra semicolloidale che non mi è stato possibile purificare altrimenti che sciogliendola in acido acetico glaciale a caldo e riprecipitandola con acqua dalla soluzione filtrata. La sostanza così ottenuta sempre allo stato gelatinoso, dopo essere stata lavata e seccata nel vuoto risultò all'analisi essere un composto trimercuriato. Fonde a 229° e la sua formula bruta è la seguente (XI).

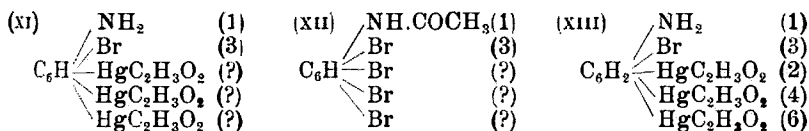
Anche in questo caso per stabilire la formula di costituzione ho in primo luogo preparato l'acetilderivato (il quale fonde a 240° scomponendosi) che ho poi sospeso in acido acetico glaciale ed al quale ho aggiunto la quantità di bromo calcolata agitando continuamente fino ad ottenere una soluzione limpida. Aggiungendo allora dell'acqua in eccesso si forma un precipitato biancastro che raccolto su filtro alla pompa fu poi fatto cristallizzare.

[10] Questa Gazzetta, **56**, 219 (1926). [11] Questa Gazzetta, **57**, 491 (1927).

Ottenni cristalli aghiformi fondenti a 128° che analizzati risultarono essere una tetrabromoacetanilide non ancora nota (XII).

Questo composto fu sottoposto alla saponificazione mediante alcool assoluto e acido cloridrico fumante, che dette luogo ad una sostanza solubile in acqua dalla quale per aggiunta di potassa si ebbe un precipitato biancastro. Per cristallizzazione ripetuta dall'alcool ottenni degli aghi fondendi a 116-117° che analizzati risultarono essere la tetrabromo anilina ([12]) fondente a 116-117° la quale ha gli atomi di bromo in posizione 2, 3, 4, 6 rispetto al gruppo aminico.

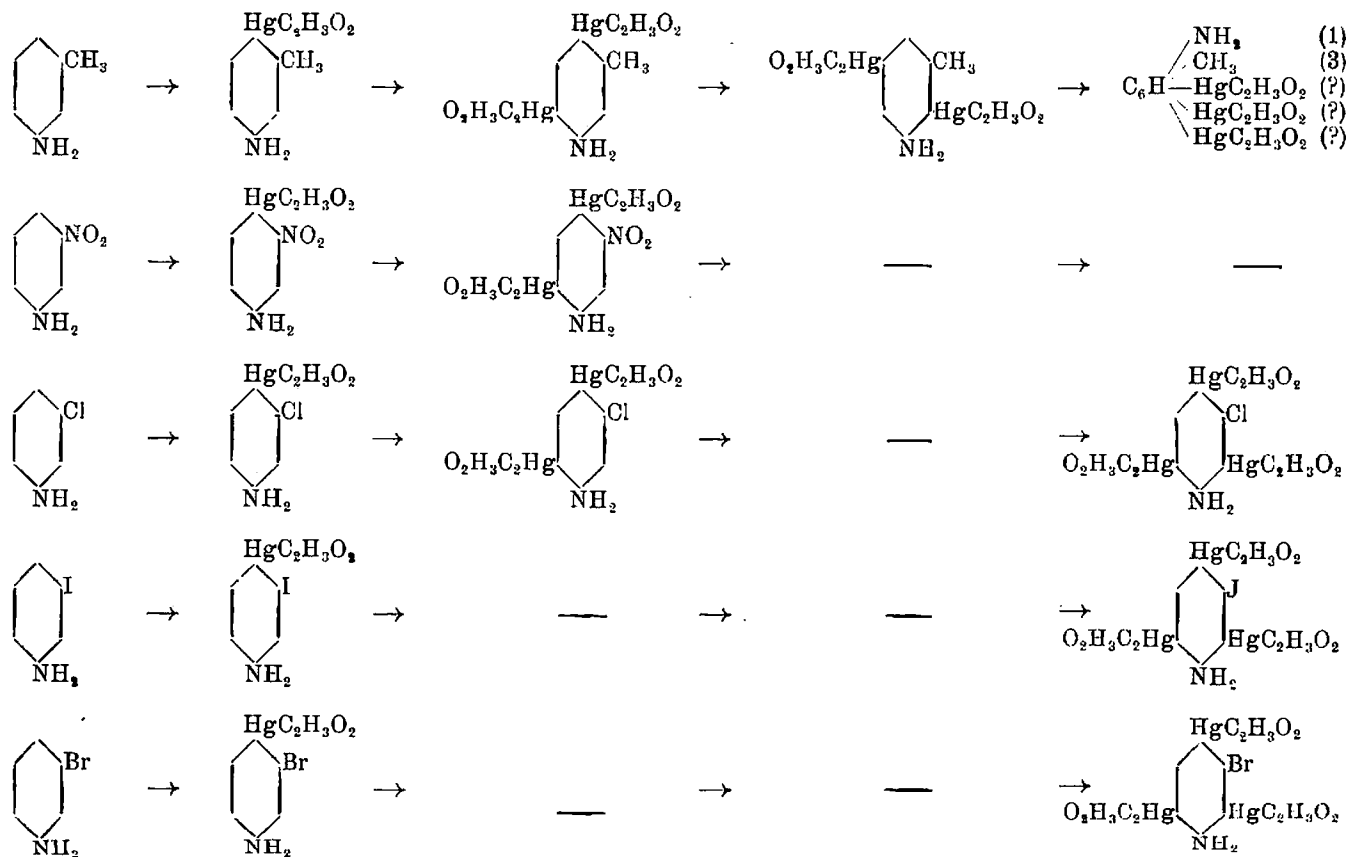
Risulta dunque che i tre atomi di bromo, che hanno sostituito i tre gruppi acetomercurici sono andati ad occupare la posizione 2, 4, 6 rispetto al gruppo NH_2 e che quindi al composto che ho ottenuto spetta la formula di costituzione (XIII).

$$\text{(XI)}\quad C_6H\begin{cases} NH_2 & (1) \\ Br & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases} \qquad \text{(XII)}\quad C_6H\begin{cases} NH.COCH_3 & (1) \\ Br & (3) \\ Br & (?) \\ Br & (?) \\ Br & (?) \end{cases} \qquad \text{(XIII)}\quad C_6H_2\begin{cases} NH_2 & (1) \\ Br & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (4) \\ HgC_2H_3O_2 & (6) \end{cases}$$

Come nel caso delle m.iodoanilina così anche in questa non ho potuto ottenere il composto contenente due gruppi acetomercurici, analogo a quello che ho avuto partendo dalla m.cloroanilina ([13]).

Anche la seconda regola su esposta viene ad essere adunque pienamente confermata da queste mie nuove ricerche.

Per mettere meglio in evidenza la verità delle regolarità sopra menzionate, mi è sembrato opportuno raccogliere nello specchio seguente i composti mercuriati che si sono ottenuti da quelle analine, *nelle quali la posizione meta è occupata o da un radicale alogenico o da un residuo idrocarburico.*

([12]) *Körner*, J., 343 (1875). ([13]) Questa Gazzetta, 57, 488 (1927).

CH3
NH2
HgC2H3O2
O2H3C2Hg
NH2 (1)
CH3 (3)
C6H
HgC2H3O2 (?)
HgC2H3O2 (?)
HgC2H3O2 (?)
NO2
Cl
I
J
Br

PARTE SPERIMENTALE.

p.acetatomercurio-m.bromoanilina.

Gr. 32 (1 mol.) di acetato mercurico furono sciolti in 100 cc. di acqua ed alla soluzione filtrata furono aggiunti 100 cc. di alcool ed alcune goccie di acido acetico glaciale.

A questa soluzione idroalcoolica si aggiunsero gr. 34 (2 mol.) di m.bromoanilina sciolti in 100 cc. di alcool e si lasciò in riposo per circa 48 ore. Si ottenne un precipitato giallo sporco che fu raccolto alla pompa, lavato e cristallizzato dall'alcool dal quale si separarono dei ciuffi di aghi fondenti a 181°. Il composto seccato nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 46,66; Br 18,33.

per $C_8H_8O_2BrHgN$ calc. : 46,51; 18,60.

Solubile in alcool e in acido acetico caldi, insolubile in acqua, etere cloroformio.

Acetilderivato. — A gr. 5 di p.acetatomonomercurio-m.bromoanilina, si aggiunse anidride acetica in eccesso lasciando reagire per 24 ore. Si formò un precipitato bianco formato da scagliette fondenti a 215° insolubili in acqua, solubili in acido acetico.

Il composto così ottenuto seccato nel vuoto su acido solforico diede all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 42,15.

per $C_{10}H_{10}O_3NBrHg$ calc. : 42,37.

Idrato. — Alcuni grammi di p.acetatomercurio-m.bromoanilina furono lasciati digerire alla temperatura ambiente in una soluzione al 50 per cento di potassa per 24 ore. Si aggiunse quindi molta acqua e si filtrò alla pompa e la sostanza rimasta sul filtro fu lavata e cristallizzata poi dall'alcool. Si ebbero degli aghetti bianchi fondenti a 170° che seccati nel vuoto su acido solforico dettero all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 51,17.

per $C_6H_6ONBrHg$ calc. : 51,54.

Bromuro. — Quantità equimolecolari di p.acetatomercurio-m.bromoanilina e di bromuro di sodio sciolti a caldo nella minor quantità di alcool bollente furono fatte reagire per qualche ora e dopo raffreddamento si ottennero cristalli aghiformi fondenti a 215° che raccolsi alla pompa e seccai nel vuoto su acido solforico.

All'analisi dettero i risultati seguenti:

trov. $^0/_0$: Hg 43,95.

per $C_6H_5NBr_2Hg$ calc. : 44,34.

4.mononomercurio bi-m.bromoanilina.

Alcuni grammi di sostanza furono trattati con una soluzione di tiosolfato sodico al 50 $^0/_0$. Dopo aver lasciato in riposo per circa 24 ore fu raccolta la sostanza su filtro alla pompa, fu lavato ripetutamente con acqua ottenendo così un composto costituito da cristalli bianchi fondenti a 185° insolubili in acqua, alcool, etere, cloroformio ligroino.

Seccato nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. $^0/_0$: Hg 36,63.

per $C_{12}H_{10}N_2Br_2Hg$ calc. : 36,90.

AZIONE DEL BROMO SUL P.ACETATOMERCURIO, M.BROMOACETANILIDE.

Gr. 10 dell'acetilderivato sopramenzionato furono sciolti in acido acetico glaciale e quindi trattati con la quantità calcolata di bromo anch'esso disciolto in acido acetico glaciale. Dopo aver lasciato in riposo circa 24 ore fu aggiunta una grande quantità di acqua distillata col che precipitò una sostanza cristallina biancastra, che fu raccolta e cristallizzata dall'alcool. Si ottennero dei cristalli aghiformi setacei fondenti a 158°.

Seccati nel vuoto su acido solforico dettero all'analisi i seguenti risultati:

trov. $^0/_0$: Br 54,28.

per $C_8H_7ONBr_2$ calc. : 54,61.

Il composto è una bibromoacetanilide non ancora nota.

Il resto della sostanza fu saponificata facendola bollire a ricadere per 8 ore con la quantità calcolata di alcool assoluto e acido cloridrico fumante ottenendo una massa solida che fu raccolta e disciolta in acqua. Per aggiunta di potassa alla soluzione acquosa precipitò una sostanza biancastra che cristallizzata dall'alcool dette luogo alla formazione di cristalli costituiti da scagliette bianche fondenti a 80-81° che sublimano a 100°.

Seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Br 63,29.

per $C_6H_5NBr_2$ calc. : 63,74.

La sostanza è la bibromoanilina preparata da Körner ([14]) avente i due atomi di bromo in posizione 3 e 4 rispetto al gruppo NH_2.

2.4.6-acetatomercario-3.bromoanilina.

Gr. 32 di acetato mercurico 1 mol.) vennero disciolti in 100 cc. di acqua ed alla soluzione limpida si aggiunsero gr. 17 (1 mol.) di m.bromoanilina. Si formò subito una resina gialla che separai per filtrazione, e dal liquido filtrato si depositò durante il riposo di circa 48 ore un precipitato bianco semigelatinoso che raccolsi su filtro e lavai ripetutamente. Questo composto non cristallizza da nessun solvente e perciò per purificarlo lo sciolsi in acido acetico glaciale e dalla soluzione acetica lo riprecipitai aggiungendo molta acqua. Ripetendo tre volte questa purificazione ottenni il composto sempre di aspetto semigelatinoso, ma bianco. Seccato nel vuoto su acido solforico fonde a 229° e dà all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 63,86; Br 8,96.

per $C_{12}H_{12}O_6NBrHg_3$ calc. : 63,43; 8,45.

Acetilderivato. — Gr. 20 di 2.4.6.acetatomercurio-3.bromoanilina furono fatti digerire per tre giorni alla temperatura ambiente con eccesso di anidride acetica e quindi fu filtrato alla pompa per raccogliervi la massa indurita che fu lavata ripetutamente. Non essendo solubile in nessun solvente meno che nell'acido acetico, fu disciolta a caldo in questo solvente, poi riprecipitata con acqua a freddo.

Si ottenne una sostanza di aspetto semicolloidale, che seccata nel vuoto su acido solforico fonde a 240° con decomposizione.

All'analisi ha dato i seguenti numeri:

trov. %: Hg 60,32.

per $C_{14}H_{14}O_7NBrHg_3$ calc. : 60,72.

AZIONE DEL BROMO SULLA 2.4.6.ACETATOMERCURIO-3-BROMOACETANILIDE.

Grammi 10 di 2.4.6.acetatomercurio-3.bromoacetanilide furono sospesi in acido acetico glaciale e furono poi trattati con una soluzione di gr. 7,5 di bromo, pure in acido acetico glaciale, agitando fino ad ottenere

([14]) Loc. cit.

un liquido limpido. Questa soluzione lasciata in riposo per 24 ore fu quindi diluita con una grande quantità di acqua e si ebbe così un precipitato biancastro che fu raccolto filtrando alla pompa. Dopo averlo ripetutamente lavato con acqua fu fatto cristallizzare dall'alcool ottenendosi in tal modo dei cristalli aghiformi fondenti a 128°, che seccati nel vuoto su acido solforico risultarono essere una tetrabromoacetanilide fino ad ora non preparata.

I dati analitici ottenuti furono i seguenti:

trov. %: Br 71,20.

per $C_8H_5ONBr_4$ calc. : 70,95.

Questa sostanza fu sottoposta alla saponificazione sciogliendola in alcool ed aggiungendo la quantità calcolata di acido cloridrico fumante e dopo aver fatto bollire a ricadere per circa 10 ore si ottenne una massa solida, che separata dal liquido e lavata con alcool si sciolse completamente in acqua. Alla soluzione limpida si aggiunse una soluzione concentrata di potassa mediante la quale si ottenne un precipitato bianco che fu raccolto su di un filtro, lavato e fatto cristallizzare ripetutamente dall'alcool.

I cristalli aghiformi così ottenuti fondono a 116-118° e seccati nel vuoto su acido solforico, risultarono all'analisi essere la tetrabromoanilina ([15]) avente gli atomi di bromo in posizione 2.3.4.6 rispetto al gruppo NH_2.

I dati analitici ottenuti sono i seguenti:

trov. %: Br 77,92.

per $C_6H_3NBr_4$ calc. : 78,23.

Queste ricerche verranno continuate.

Al Dr Salvatore Blundo, che mi ha aiutato nella parte sperimentale di queste mie ricerche, porgo i miei ringraziamenti.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Novembre 1927.

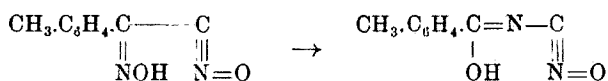
([15]) *Körner*, J., 343 (1875); *Wurster* e *Nolting*, Ber., 7, 1564; *Scheuflen*, Ann 231, 160.

AVOGADRO L. — Ricerche sulle diossime. - (XLVII).

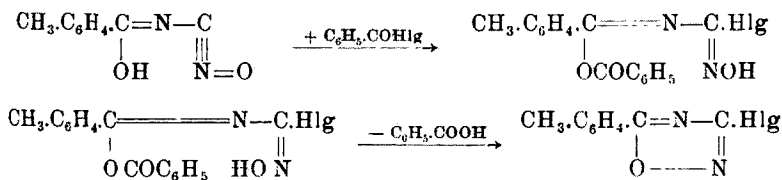
Nella Nota XLII ([1]) è stato detto che il metodo più conveniente per la preparazione della 3-idrossi-5-fenilazossima $HO.(C_2N_2O).C_6H_5$ consiste nell'azione degli alogenuri di benzoile sull'ossido del nitrile dell'acido ossiminofenilacetico $C_6H_5.C(:NOH).CNO$ (α-fenilperossido) e nel successivo trattamento con metilato potassico delle 3-alogeno-5-fenilazossime $Hlg.(C_2N_2O).C_6H_5$ in tal modo risultanti.

Allo scopo di stabilire se questa reazione poteva essere applicata anche ad altri nitrilossidi del tipo Ar.C(:NOH).CNO, ho creduto opporportuno di studiare il comportamento verso gli alogenuri di benzoile dell'ossido del nitrile dell'acido ossimino-p-tolilacetico $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).CNO$ (α-p-tolilperossido) da me ottenuto deidrogenando con tetrossido di azoto la forma α della p-tolilgliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH).H$ ([2]).

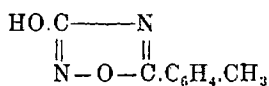
Ho così trovato che esso per riscaldamento a 100° con cloruro o bromuro di benzoile subisce una trasposizione intramolecolare

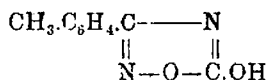
$$\begin{array}{ll} CH_3.C_6H_4.C\text{——}C \\ \quad\quad\quad\;\; \| \quad\;\; \vert\vert\vert \\ \quad\quad\;\; NOH \;\; N{=}O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ll} CH_3.C_6H_4.C{=}N{-}C \\ \quad\quad\quad\;\; \vert \quad\quad \vert\vert\vert \\ \quad\quad\;\; OH \quad N{=}O \end{array}$$

isomerizzandosi in un composto dal quale risultano poi la 3-cloro- e la 3-bromo 5-p-tolilazossima $Cl.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$ e $Br.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$. Ora poichè nè col cloruro nè col bromuro di benzoile si svolge l'idracido, bensì si mette in libertà acido benzoico, ritengo si possa ammettere che il prodotto di isomerizzazione addizioni in un primo tempo una molecola di cloruro o di bromuro di benzoile, perdendo successivamente una molecola di acido benzoico con formazione delle 3-alogeno-5-p-tolilazossime

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.C{=}N{-}C \\ \quad\quad\quad\;\; \vert \quad\quad \vert\vert\vert \\ \quad\quad\;\; OH \quad N{=}O \end{array} \xrightarrow{+\,C_6H_5.COHlg} \begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.C{=}N{-}C.Hlg \\ \quad\quad\quad\;\; \vert \quad\quad\quad \| \\ \quad\; OCOC_6H_5 \;\; NOH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.C{=}N{-}C.Hlg \\ \quad\quad\quad\;\; \vert \quad\quad\quad \| \\ \quad\; O\,COC_6H_5 \;\; HO\,N \end{array} \xrightarrow{-\,C_6H_5.COOH} \begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.C{=}N{-}C.Hlg \\ \quad\quad\quad\;\; \vert \quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\; O\text{——}N \end{array}$$

([1]) Questa Gazz., **57**, 129 (1927). ([2]) Nota XVIII, questa Gazz., **53**, 824 (1923).

Dette alogenoazossime, come tutti i composti ciclici contenenti il gruppo $Hlg.C\begin{smallmatrix} N= \\ N- \end{smallmatrix}$ (cloropurine, cloropirimidine, cloro-1,2,4-triazoli) non reagiscono praticamente colle basi in soluzione acquosa, ma sono trasformate dagli alcoolati dei metalli alcalini nei corrispondenti alcossiderivati $C_nH_{2n+1}O.C\begin{smallmatrix} N= \\ N- \end{smallmatrix}$ cosicchè soltanto per una ulteriore idrolisi di questi ultimi si può ottenere la 3-idrossi-5-p-tolilazossima

$$\begin{matrix} HO.C & \text{———} & N \\ \| & & \| \\ N-O- & & C.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$$

la quale, come dirò più avanti, risulta anche, però contemporaneamente alla isomera 3-p-tolil-5-idrossiazossima

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.C & \text{———} & N \\ \| & & \| \\ N-O- & & C.OH \end{matrix}$$

ed all'acido p-tolilmetazonico $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOOH).H$, trattando con idrossido di sodio l'α-p-tolilperossido, cioè per mezzo di una reazione la cui teoria sarà fatta dopo ultimato lo studio sistematico del comportamento dei *perossidi* delle gliossime verso le basi.

LXXIV. **Azione del cloruro di benzoile.** — Gr. 10 di ossido del nitrile dell'acido ossimino-p-tolilacetico (α-p-tolilperossido) $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).CNO$, p. f. 108°, e gr. 30 di cloruro di benzoile si scaldano per qualche ora su bagno d'acqua bollente per il che, senza svolgimento di acido cloridrico, si ottiene un liquido incoloro, dal quale, col raffreddamento, cristallizza acido benzoico. Si aggiunge molta acqua, si basifica nettamente con idrossido di sodio e si distilla col vapore: passa la *3 cloro-5-p-tolilazossima* $Cl.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$ che, cristallizzata dall'alcool, ove è molto solubile a caldo e meno a freddo, si presenta in bellissimi aghi bianchi di odore dolciastro caratteristico, fusibili a 42-43° senza decomposizione.

trov. %: N 14,50;

per $C_9H_7ON_2Cl$ calc. : 14,39.

È solubile a freddo in tutti i comuni solventi organici tranne l'alcool.

È stabilissima verso gli acidi; reagisce molto lentamente colle soluzioni acquose concentrate degli idrossidi dei metalli alcalini all'ebol-

lizione trasformandosi in 3-idrossi-5-p-tolilazossima $OH.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$. È invece trasformata quantitativamente ed in pochi istanti in 3-etossi-5-p-tolilazossima $C_2H_5O.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$ dalla soluzione alcoolica bollente degli etilati dei metalli alcalini; ed in 3-metossi-5 p-tolilazossima $CH_3O.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$ dalla soluzione metilica dei metilati degli stessi metalli.

Azione del bromuro di benzoile. — La reazione è più viva che nel caso precedente ed operando allo stesso modo si separa la *3-bromo-5-p-tolilazossima* $Br.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$ la quale, cristallizzata dall'alcool per raffreddamento in miscela frigorifera, si presenta in grossi prismi bianchi di odore caratteristico fusibili a 27-28° senza decomposizione.

trov. $_0/_0$: N 11,50;
per $C_9H_7ON_2Br$ calc. : 11,71.

È solubile a freddo in tutti i comuni solventi organici: insolubile in acqua, volatile col vapore di questa.

È resistentissima agli acidi. Reagisce lentamente all'ebollizione colle soluzioni acquose concentrate di idrossidi dei metalli alcalini, per contro fatta bollire con soluzione alcoolica di etilato sodico si trasforma immediatamente e quantitativamente in 3-etossi-5-p-tolilazossima $C_2H_5O.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$; e con soluzione metilica di metilato sodico in 3-metossi-5-p-tolilazossima $CH_3.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$.

3-idrossi-5-p tolilazossima $HO.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$. — Conviene prepararla riscaldando per alcuni giorni in apparecchio a ricadere la 3-cloro-o la 3-bromo 5-p-tolilazossima con una soluzione al 10 % di potassio nell'alcool metilico, per il che la 3-metossi-5-p-tolilazossima, che inizialmente risulta, viene a poco a poco idrolizzata. Svaporando l'alcool metilico, diluendo con acqua ed acidificando con acido solforico precipita in polvere bianca, e cristallizzata dall'acqua ove è pochissimo solubile a caldo e meno a freddo, si presenta in prismetti bianchi fusibili a 199-200° con parziale sublimazione.

trov. %: N 15,79;
per $C_9H_8O_2N_2$ calc. : 15,90.

È solubile a freddo in alcool, etere, acetone; meno solubile in cloroformio e benzene; pochissimo a caldo e quasi insolubile a freddo in ligroina.

Riscaldata leggermente con acido nitrico d = 1,4 si decompone con grande facilità in p-tolunitrile ed anidride carbonica.

Fatta bollire con 1,3,4-xilidina (1,3-dimetil-4-aminobenzene) fornisce la s-di[2,4-xilil]urea (s-di[2,4 dimetilfenil]urea) $CO[NHC_6H_3(CH_3)_2]_2$ [3] la

[3] Per far avvenire una reazione analoga con l'anilina occorrerebbe scaldare a 200° in tubo chiuso.

quale si isola per trattamento del prodotto della reazione con acido cloridrico diluito e, cristallizzata dall'alcool, si presenta in aghi bianchi fusibili a 263° con sublimazione conforme ai dati di Genz ([1]).

Sale sodico $NaO.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$. — Si ottiene riscaldando con carbonato sodico anidro la soluzione dell'idrossiazossima nell'alcool assoluto, filtrando ed evaporando il solvente. Costituisce laminette bianche splendenti solubilissime nell'acqua e nell'alcool, le quali esplodono violentemente a 204°.

trov. %: Na 11,50;

per $C_9H_7O_2N_2Na$ calc. : 11,61.

Sale argentico $AgO.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3 + HO.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$. — Precipita come polvere microcristallina bianca trattando la soluzione acquosa del sale sodico con soluzione acquosa di nitrato d'argento.

trov. %: Ag 23,22;

per $C_{18}H_{15}O_4N_4Ag$ calc. : 23,50.

Fonde a 258° con esplosione; è quasi insolubile nell'acqua anche a caldo, solubilissimo nell'idrossido di ammonio. Si altera dopo qualche tempo alla luce.

Sale ramico. — Trattando a freddo la soluzione acquosa del sale sodico della 3-idrossiazossima con una soluzione acquosa di solfato ramico si ottiene un precipitato verde il quale si può ritenere il sale neutro di rame $Cu[O(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3]_2$ (trov. % Cu 16,1; calc. 15,4). Esso però è instabile e dopo poco tempo assume un colore celeste trasformandosi in un sale basico ed in 3-idrossiazossima, la quale in parte, essendo pochissimo solubile in acqua, resta mescolata al sale. Raccogliendo su filtro il sale celeste e lavandolo ripetutamente con acqua bollente il suo colore incupisce sempre di più fino a lasciare un residuo di ossido di rame idrato nero. Contemporaneamente il suo contenuto in rame cresce a poco a poco, avvicinandosi prima alla composizione del sale basico $CH_3.C_6H_4.(C_2N_2O).OCuOH$ e poi oltrepassandola. Se invece si tratta la soluzione acquosa bollente dell'idrossiazossima con una soluzione acquosa bollente di acetato ramico si ha subito un precipitato di colore celeste più o meno intenso, dal quale per trattamento con acidi minerali diluiti si può riottenere l'idrossiazossima.

3-metossi-5-p-tolilazossima $CH_3O.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$. — Si forma sciogliendo l'idrossiazossima in idrossido di sodio al 20 % e metilandola con solfato dimetilico; ovvero facendo agire il metilato sodico o potassico sulla 3-cloro- o sulla 3-bromo-5-p-tolilazossima $Cl.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$ o $Br.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$.

([1]) Ber., 3, 226 (1870).

Purificata per distillazione col vapore, cristallizza dall'alcool in larghe lamine di odore caratteristico, fusibili a 47-48° senza decomposizione.

trov. °/₀: N 14,65;

per $C_{10}H_{10}O_2N_2$ calc. : 14,73.

È solubile a freddo in tutti i comuni solventi organici tranne l'alcool in cui è moltissimo solubile a caldo e poco a freddo.

Resiste all'azione degli idrossidi dei metalli alcalini in soluzione acquosa bollente: è invece lentamente idrolizzato da una soluzione metilica di metilato potassico.

3 etossi-5-p-tolilazossima $C_2H_5O.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$. — Ottenuta trattando la soluzione della 3-idrossi-5-p tolilazossima in idrossido di sodio al 20 °/₀ con solfato dietilico, ovvero per azione dell'etilato sodico o potassico sulla 3-cloro- o sulla 3 bromo-5-p-tolilazossima $Cl.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$ e $Br.(C_2N_2O)\,C_6H_4.CH_3$; purificata per distillazione col vapor d'acqua e cristallizzazione dall'alcool si presenta in prismi bianchi di odore caratteristico fusibili a 45° senza decomposizione.

trov. °/₀: N 13,52;

per $C_{11}H_{12}O_2N_2$ calc. : 13,72.

È insolubile in acqua: molto solubile a caldo e meno a freddo in alcool; solubile a freddo negli altri comuni solventi organici.

Non è idrolizzata dagli idrossidi dei metalli alcalini in soluzione acquosa; molto lentamente dagli etilati dei metalli alcalini all'ebollizione.

LXXV. **Azione dell'idrossido di sodio.** — Gr. 5 di ossido del nitrile dell'acido ossimino-p-tolilacetico (α-tolilperossido) finemente polverizzato si introducono in 50 cc. di idrossido di sodio al 5 °/₀ e si agita, raffreddando con acqua, fino a che siasi ottenuto un liquido torbido giallognolo. Questo, dopo riposo, si satura con anidride carbonica, si lava con etere, si diluisce e si acidifica con acido solforico. Precipitano in tal modo la 3 idrossi 5-p-tolilazossima $HO.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3$ e la 3 p-tolil 5-idrossiazossima $CH_3.C_6H_4(C_2N_2O).OH$ le quali si separano sciogliendo la miscela in acqua bollente e trattando con acetato ramico, per il che la prima si trasforma nel sale ramico di cui ho già parlato, mentre la seconda rimane disciolta ed ottenuta per concentrazione del liquido si presenta in prismetti bianchi fusibili a 224° [5]. Le acque solforiche basificate con idrossido di ammonio ed addizionate di acetato di nichel danno un precipitato verdone, dal quale, per trattamento con acido solforico diluito si mette in libertà l'*acido p-tolil*

[5] Nota XVII, questa Gazz., 53, 821 (1923) e *Schubart*, Ber., 22, 243 (1889).

metazonico $CH_3.C_6H_4C(:NOOH).H$, che, estratto con etere e cristallizzato dall'acqua o dall'etere o da una miscela di acetone e cloroformio costituisce laminette bianche splendenti fusibili a 176-177° con svolgimento gassoso.

trov. %: N 14,37;
per $C_9H_{10}O_3N_2$ calc. : 14,43.

È solubile a freddo in alcool e acetone; quasi insolubile anche a caldo in benzene, cloroformio e ligroina; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in acqua ed in etere.

La soluzione acquosa dà con cloruro ferrico una intensa colorazione rosso ciliegio; con acetato ramico un precipitato verde-scuro insolubile in acido acetico diluito; con acetato di nichel, ma soltanto in presenza di idrossido di ammonio, un precipitato giallo verde.

Ho già detto che l'acido p-tolilmetazonico fonde a 176° con sviluppo gassoso, soggiungo ora che in dette condizioni risultano p-tolunitrile e 3-p tolil-5-idrossiazossima $CH_3.C_6H_4.(C_2N_2O).OH$ la quale, cristallizzata dall'acqua fonde a 224°.

Torino. — Istituto chimico della R. Università. Agosto 1927.

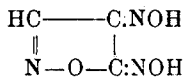
DE PAOLINI I. e IMBERTI A. — Ricerche sulle diossime. - (XLVIII).

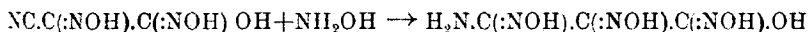
Nelle Note precedenti [1], estendendo la reazione impiegata da Lossen per ottenere gli acidi idrossamici $R.C(:NOH).OH$ dagli esteri degli acidi carbossilici $R.CO_2C_2H_5$, è stato stabilito un nuovo metodo. di preparazione delle idrossigliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).OH$, il quale consiste nel far agire l'idrossilamina sugli esteri degli α-ossiminoacidi $R.C(:NOH).CO_2C_2H_5$.

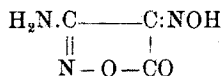
Noi ci siamo ora proposti di arrivare in modo analogo alle idrossitriossime $R.C(:NOH).C(:NOH).C(:NOH).OH$, cioè ad una serie di composti pochissimo conosciuti e non privi di interesse teorico, i quali dovrebbero risultare per azione dell'idrossilamina sugli esteri degli α,β-diossiminoacidi $R.C(:NOH).C(:NOH).CO_2C_2H_5$.

[1] Questa Gazz., note XXVI, 55, 453 (1925); XXX, 56, 256; XXXIII, 56, 705 (1926).

Come ricerca preliminare ci parve però opportuno occuparci della aminoidrossitriossima $H_2N.C(:NOH).C(:NOH).C(:NOH).OH$ già descritta da Wieland ed Hess [2] sotto il nome di amidossima dell'acido isonitrosomalonidrossamico, e da essi ottenuta trattando con idrossilamina la formilcloridossima $H.C(:NOH).Cl$, mediante una reazione non facilmente interpretabile e che gli Autori spiegano ammettendo la successiva formazione di acido fulminico $C:NOH$, di acido metafulminurico

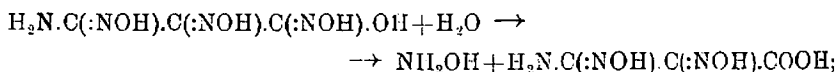
```
HC———C:NOH
||       |
N—O—C:NOH
```

e di acido cianisonitrosoacetidrossamico $NC.C(:NOH).C(:NOH).OH$, il quale addizionerebbe poi una molecola di idrossilamina

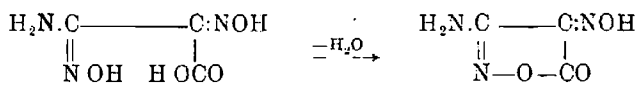
$$NC.C(:NOH).C(:NOH)\ OH + NH_2OH \rightarrow H_2N.C(:NOH).C(:NOH).C(:NOH).OH$$

Per semplificare il metodo di preparazione e confermare nello stesso tempo la formula di aminoidrossitriossima, e conseguentemente quella dell'acido metafulminurico dal quale Wieland ed Hess (loc. cit.) l'hanno anche preparata, abbiamo pensato di far agire l'idrossilamina sull'ossiminocianacetato di etile $NC.C(:NOH).\ CO_2C_2H_5$, nella supposizione che si potessero far avvenire contemporaneamente le reazioni colle quali si passa dai nitrili $R.CN$ alle amidossime $R.C(:NOH).NH_2$ e dagli esteri $R.C(:NOH).CO_2C_2H_5$ alle idrossigliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).OH$. E poichè l'esperienza ha confermato le nostre previsioni e la reazione $NC.C(:NOH).CO_2C_2H_5 + 2NH_2OH \rightarrow H_2N.C(:NOH).C(:NOH).C(:NOH).OH + C_2H_5OH$ ha luogo senza difficoltà e con rendimento quasi teorico, resta anche molto semplificata la preparazione del composto che risulta dall'aminoidrossitriossima per eliminazione di una molecola di idrossilamina, cioè dell'ossiminoaminoisossazolone

```
H2N.C———C:NOH
    ||       |
    N—O—CO
```

Quest'ultimo può a sua volta addizionare, per azione delle basi, una molecola di acqua e trasformarsi in acido aminogliossimcarbonico $H_2N.C(:NOH).C(:NOH).COOH$ (amidossima dell'acido isonitrosomalonico)

(2) Ber., **42**, 1359 (1909).

del quale noi, onde confermarne la struttura, abbiamo fatto la sintesi per azione dell'idrossilamina sull'acido ossiminocianacetico NC.C(:NOH). COOH Siccome dall'acido aminogliossimcarbonico non è possibile eliminare una molecola di acqua e riottenere l'ossiminoaminoisossazolone, questo può essere considerato come l'anidride interna di un acido aminogliossimcarbonico non conosciuto allo stato libero e risultante per idrolisi della aminoidrossitriossima

$$H_2N.C(:NOH).C(:NOH).C(:NOH).OH + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow NH_2OH + H_2N.C(:NOH).C(:NOH).COOH;$$

acido aminogliossimcarbonico il quale sarebbe spontaneamente anidrizzabile

$$\begin{array}{ccc} H_2N.C\text{———}C{:}NOH & & H_2N.C\text{———}C{:}NOH \\ \| \qquad\quad | & \xrightarrow{-H_2O} & \| \qquad\quad | \\ NOH \quad HOCO & & N\text{—}O\text{—}CO \end{array}$$

e trasformabile dalle basi nell'acido aminogliossimcarbonico ordinario. Si tratterebbe per conseguenza di un nuovo esempio di quel caso di isomeria illustrato nella nota XLIII ([3]) riguardante gli α-ossiminoacidi R.C(:NOH).COOH, dei quali esiste una forma labile risultante per idrolisi (effettuabile con uno speciale meccanismo e cioè per azione del bromo) delle idrossigliossime R.C(:NOH).C(:NOH).OH, ed una forma stabile che si origina dalla prima per azione delle basi.

LXXVI. **Aminoidrossitriossima** $H_2N.C(:NOH).C(:NOH).C(:NOH).OH$. — In una soluzione metilalcoolica di tre molecole di idrossilamina si introduce una molecola di ossiminocianacetato di etile NC.C(:NOH). $CO_2C_2H_5$ ([4]) sciolto in poco alcool, e dopo alcuni giorni si tratta il liquido giallognolo con una soluzione alcoolica concentrata di ammoniaca, per il che si separa subito un precipitato voluminoso bianco, amorfo,

([3]) Questa Gazzetta, 57, 633 (1927). ([4]) Questo estere fu da noi preparato nel miglior modo col seguente procedimento che è una modificazione di quello proposto da P. Th. Müller (Annales de chimie et de physique [7], 1, 507 (1894)). Nella miscela raffreddata con ghiaccio di gr. 15 di cianacetato di etile con una soluzione acquosa satura di gr. 8 di nitrito sodico si fanno gocciolare cc. 20 di acido cloridrico al 20 %. Ha luogo dapprima separazione di un olio denso il quale verso il termine della reazione si rapprende in una massa cristallina giallognola che dopo riposo diventa bianca ed è costituita dall'ossiminoestere quasi puro. Cristallizzato dal benzene si presenta in prismetti fusibili a 133° conforme ai dati di Nef. [Ann. 280, 331 (1894)], e di Conrad e Schulze [Ber., 42, 735 (1909)].

costituito dal sale di ammonio dell'aminoidrossitriossima, che raccolto rapidamente e lavato con alcool conviene conservare nel vuoto secco. Altra triossima si isola dalle acque madri sotto forma di sale di bario per aggiunta di cloruro baritico, ottenendosi in tal modo un rendimento complessivo quasi teorico.

Cloridrato $H_2N.C(:NOH).C(:NOH).C(:NOH).OH.HCl$. — Gr. 1 del sale ammonico si aggiungono a 5 cc. di acido cloridrico concentrato raffreddando in ghiaccio; si filtra per eliminare un po' di cloruro ammonico e si lascia in riposo il liquido giallognolo, per il che il cloridrato si separa in aghetti bianchi splendenti. Questi, raccolti e lavati con acido acetico glaciale, fondono a 156° con decomposizione e conservano tale punto di fusione anche se fatti cristallizzare dalla soluzione in alcool metilico per aggiunta di etere ([5]).

trov. %: N 28,19; Cl 17,88.

per $C_3H_7O_4H_4Cl$ calc. : 28,21; 17,87.

È facilmente solubile in acqua; discretamente solubile negli alcooli metilico ed etilico, quasi insolubile negli altri comuni solventi organici. La soluzione acquosa, che è incolora, assume una colorazione intensamente rosso-ciliegia se addizionata di cloruro ferrico, ed una colorazione aranciata se riscaldata leggermente, dopo di che col raffreddamento si separa l'ossiminoaminoisossazolone.

Tetracetilderivato $H_2N.C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3).C(:NOCOCH_3).OCOCH_3$. — Si può ottenere dal sale ammonico della aminoidrossitriossima, ma conviene prepararlo dal sale di bario di quest'ultima, il quale precipita come polvere cristallina quasi bianca aggiungendo cloruro di bario alla soluzione acquosa del sale ammonico. Il sale di bario seccato nel vuoto si tratta con un piccolo eccesso di anidride acetica, dapprima raffreddando in ghiaccio e poi riscaldando leggermente per completare la reazione. Si aggiunge quindi acqua e si cristallizza dall'alcool, per il che lo si ottiene in prismetti bianchi fusibili a 179° e cioè due gradi più alto del prodotto ottenuto analogamente da Wieland ed Hess (loc. cit.).

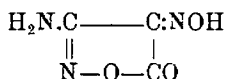
trov. %: N 16,85.

per $C_{11}H_{14}O_8N_4$ calc. : 16,96.

È insolubile in acqua, discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool, meno solubile in acetone, pochissimo solubile anche a caldo in etere, benzene, cloroformio e ligroina.

([5]) **Questo composto era già stato ottenuto da Wieland ed Hess (loc. cit.), però impuro e non sufficientemente stabile da poter essere ricristallizzato, con un punto di fusione a 148-152°.**

Ossiminoaminoisossazolone

$$\begin{array}{l} H_2N.C\text{———}C{:}NOH \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; N—O—CO \end{array}$$

Questo composto è già stato ottenuto da Wieland ed Hess [6] per riscaldamento della soluzione acquosa o acetica del cloridrato della aminoidrossitriossima, da Wieland e Gmelin [7] per azione dell'ammoniaca sul diestere etilico del cosidetto acido furossandicarbonico $(C_2N_2O_2)(CO_2C_2H_5)_2$ e da Wieland e Baumann [8] per azione dell'ammoniaca sulla formilcloridossima H.C(:NOH).Cl.

Noi l'abbiamo preparato sciogliendo nella minor quantità possibile di acqua il sale ammonico dell'aminoidrossitriossima, acidificando con acido solforico al 20 % e riscaldando per qualche minuto all'ebollizione. Il prodotto che si separa col raffreddamento, ricristallizzato dall'acqua, si presenta in prismetti giallo-aranciati che fondono con decomposizione a 171°.

trov. %: N 32,31.

per $C_3H_3O_3N_3$ calc. : 32,55.

È discretamente solubile a caldo e poco a freddo in acqua, alcool, acetone; pochissimo solubile in etere, insolubile in cloroformio, benzene, ligroina.

Trattato cogli idrossidi dei metalli alcalini dà una soluzione rosso-aranciata che si decolora con un eccesso di base in seguito alla formazione di acido aminogliossimcarbonico $H_2N.C(:NOH).C(:NOH).COOH$, isolabile sotto forma di sale di bario [9].

L'ossiminoaminoisossazolone benzoilato col metodo di Jacob e Heidelberger [10] fornisce un *monobenzoilderivato* $(C_3H_2O_3N_3)COC_6H_5$ che cristallizza dall'acetone per aggiunta di etere in prismetti aranciati, fusibili a 193° con decomposizione.

trov. %: N 17,83.

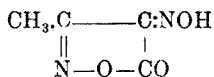
per $C_{10}H_7O_4N_3$ calc. : 18,02.

È pochissimo solubile anche a caldo in acqua, etere, benzene, cloroformio e ligroina; discretamente solubile a caldo e meno a freddo in alcool; facilmente anche a freddo in acetone.

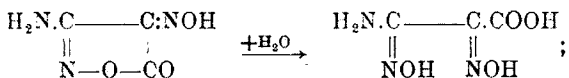
(6) Ber., 42, 1359 (1909). (7) Ann., 367, 90 (1909). (8) Ann., 392, 202 (1912).
(9) Lo stesso acido si riscontra anche, dopo riposo, nelle acque madri dell'isossazolone. (10) J. Am. Chem. Soc., 39, 1439 (1917).

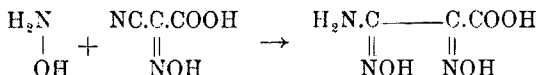
Si scioglie in acido solforico concentrato dando un liquido quasi incoloro che per diluizione con acqua separa una miscela di ossiminoaminoisossazolone e di acido benzoico.

L'ossiminoaminoisossazolone, come il suo benzoilderivato su descritto, ha colore giallo-aranciato, mentre l'ossiminometilisossazolone

$$\begin{array}{l} CH_3.C\text{——}C:NOH \\ \quad \| \qquad\quad | \\ \quad N-O-CO \end{array}$$

ed i suoi acilderivati sono incolori; perciò, pur adottando provvisoriamente per l'ossiminoaminoisossazolone la struttura riferita, ci riserviamo di discuterla quando avremo ultimato lo studio ottico del composto stesso e dei suoi acilderivati.

Acido aminogliossimcarbonico $H_2N.C(:NOH).C(:NOH).COOH$. — Questo acido era già stato ottenuto da Wieland ed Hess (loc. cit.) per azione dell'idrossido di bario sull'ossiminoaminoisossazolone

$$\begin{array}{l} H_2N.C\text{——}C:NOH \\ \quad \| \qquad\quad | \\ \quad N-O-CO \end{array} \xrightarrow{+H_2O} \begin{array}{l} H_2N.C\text{——}C.COOH \\ \quad \| \qquad\quad \| \\ \quad NOH \quad NOH \end{array};$$

noi l'abbiamo ora preparato con un procedimento che ne dimostra la struttura, cioè facendo agire l'idrossilamina sull'acido ossiminocianacetico

$$\begin{array}{l} H_2N \\ \; | \\ OH \end{array} + \begin{array}{l} NC.C.COOH \\ \quad \| \\ \quad NOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} H_2N.C\text{——}C.COOH \\ \quad \| \qquad\quad \| \\ \quad NOH \quad NOH \end{array}$$

La reazione si affettua con un rendimento quasi teorico trattando l'acido ossiminocianacetico [11] (1 mol.), sciolto in poco alcool, con idrossilamina (2 mol.) in soluzione metilalcoolica ed aggiungendo dopo alcuni giorni un piccolo eccesso di ammoniaca alcoolica. Il sale di ammonio che in tal modo si separa si scioglie nella minor quantità possibile di acqua e si acidifica fortemente con acido cloridrico al 20 %: precipita così l'acido aminogliossimcarbonico, il quale cristallizzato dall'acqua si presenta in aghetti fusibili a 170° con decomposizione.

trov. %: N 28,72.

per $C_3H_5O_4N_3$ calc. : 28,57.

(11) L'acido ossiminocianacetico da noi impiegato fondeva, dopo cristallizzazione da etere per aggiunta di benzene, a 103° ed era stato ottenuto secondo le indicazioni di P. Th. Müller [Annales de Chimie et de physique [7], 1, 521 (1894)] per idrolisi del corrispondente estere etilico.

È facilmente solubile a caldo e meno a freddo in acqua; pochissimo solubile nei comuni solventi organici eccetto l'alcool in cui è discretamente solubile a caldo e meno a freddo.

L'identità col composto ottenuto dagli Autori citati (i quali gli attribuirono un punto di fusione più basso) risulta dal fatto che per leggero riscaldamento con anidride acetica esso si trasforma con svolgimento di anidride carbonica nell'*acetilderivato della cianformamidossima* $H_2N.C(:NOCOCH_3).CN$ che, cristallizzato prima dall'etere e poi dall'acqua, si presenta in aghetti incolori fusibili a 137° con decomposizione, conforme ai dati di Wieland e Gmelin ([12]).

trov. %: N 32,90.

per $C_4H_5O_2N_3$ calc. : 33,07.

La soluzione acquosa dell'acido aminogliossimcarbonico ha reazione acida, dà con cloruro ferrico una colorazione rossa e con acetato di nichel un precipitato rosso-ciliegia amorfo.

Il *sale di ammonio* $H_2N.C(:NOH).C(:NOH).COONH_4.H_2O$ si separa addizionando ammoniaca alcoolica alla soluzione alcoolica dell'acido aminogliossimcarbonico e cristallizza dall'alcool, in cui è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo, in fini aghi, i quali contengono una molecola di acqua di cristallizzazione che perdono lentamente nel vuoto secco. Fonde idrato a 114-115° con sviluppo gassoso, rammollendo verso i 100°.

trov. %: N 30,78; H_2O 10,02.

per $C_3H_8O_4N_4.H_2O$ calc. : 30,77; 9,89.

Il *sale di argento* $H_2N.C(:NOH).C(:NOH).COOAg$ si separa in aghetti bianchi per trattamento della soluzione acquosa dell'acido aminogliossimcarbonico con soluzione acquosa diluita di nitrato d'argento.

trov. %: Ag 42,45.

per $C_3H_4O_4N_3Ag$ calc. : 42,52.

Trattando invece con nitrato di argento la soluzione acquosa dell'acido aminogliossimcarbonico basificata con idrossido di ammonio, si ottiene un precipitato giallo amorfo che si ridiscioglie con un eccesso di ammoniaca; la soluzione così ottenuta annerisce per separazione di argento lentamente col riposo, rapidamente col riscaldamento.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università: Novembre 1927.

([12]) Ann., **367**, 91 (1909).

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1928 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

MALQUORI G. — Sulle cause che determinano le influenze di solubilità fra nitrato di piombo e nitrati alcalini. - Nota I.

In una nota precedente ([1]) ho comunicato i risultati ottenuti nello studio del sistema NH_4NO_3, $Pb(NO_3)_2$, H_2O a diverse temperature.

Quelle ricerche hanno messo in evidenza che la presenza di nitrato d'ammonio accresce la solubilità del nitrato di piombo, e che l'aumento di solubilità diminuisce con il crescere della temperatura.

Pur considerando che, data la forte concentrazione di queste soluzioni, non può ad esse applicarsi la regola sugli elettroliti a ione comune, l'osservato aumento di solubilità non può non farsi risalire alla formazione di complessi, come del resto già Le Blanc e Noyes ([2]) Glasstone e Saunders ([3]) e Lewis ([4]), hanno ammesso per le soluzioni di nitrato di piombo e nitrato potassico.

Accanto alla formazione di complessi, occorre però prendere in considerazione anche l'idratazione degli ioni come una delle cause che possono avere influenza sulla solubilità.

Ed è appunto allo scopo di chiarire a che modo, idratazione degli ioni e formazione di complessi concorrono nel causare le osservate variazioni di solubilità, che ho creduto opportuno estendere la ricerca anche ad altri nitrati alcalini, e precisamente ho preso in esame i due estremi degli alcalini: il litio e il cesio.

Ho studiato per ora le isoterme a 25° dei due sistemi: $LiNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, H_2O e $CsNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, H_2O.

Le misure di solubilità sono state eseguite con i metodi ordinari. I risultati ottenuti, riportati nelle seguenti tabelle e nelle figure 1 e 2, sono interessantissimi.

([1]) Atti II Congr. Naz. Chim. Pura e Appl., p. 1135 (1926). ([2]) Z. Phys Chem., 6, 385, (1890). ([3]) J. Chem. Soc., 123, 2134 (1923). ([4]) Diss. Breslavia (1908).

TABELLA I.

Nr.	Composizione della soluzione LiNO$_3$ %	Pb(NO$_3$)$_2$ %	H$_2$O %	Composizione del resto LiNO$_3$ %	Pb(NO$_3$)$_2$ %	H$_2$O %	Fasi solide
1	—	37,07	62,93	—	—	—	Pb(NO$_3$)$_2$
2	0,59	33,12	65,29	—	—	—	»
3	0,97	33,20	66,83	0,45	83,57	15,98	»
4	10,88	15,50	73,62	4,24	66,83	28,93	»
5	21,54	9,36	69,10	—	—	—	»
6	28,36	8,65	62,99	—	—	—	»
7	29,15	6,30	64,55	—	—	—	»
8	33,96	5,10	60,94	4,31	89,22	6,47	»
9	40,45	2,65	56,90	17,30	61,35	21,35	Pb(NO$_3$)$_2$ + + LiNO$_3$.3H$_2$O
10	44,75	2,47	52,78	49,03	0,55	50,42	LiNO$_3$ 3H$_2$O
11	45,83	—	44,17	—	—	—	»

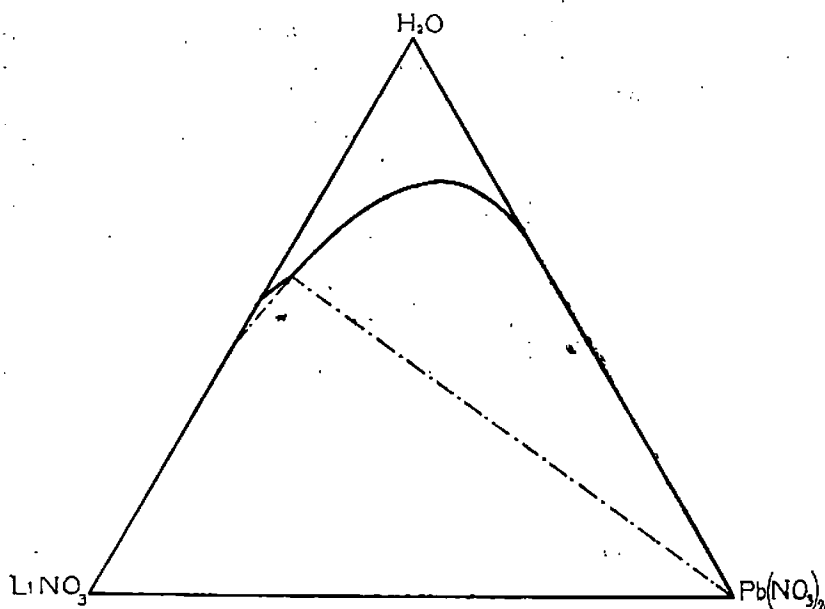



Fig. 1.

TABELLA II.

Composizione della soluzione				Composizione del resto			Fasi solide
Nr.	$CsNO_3$ %	$Pb(NO_3)_2$ %	H_2O %	$CsNO_3$ %	$Pb(NO_3)_2$ %	H_2O	
1	21,53	—	78,47	—	—	—	$CsNO_3$
2	19,88	4,37	75,65	—	—	—	»
3	18,21	10,79	71,00	73,25	4,81	21,94	»
4	17,65	18,43	63.92	—	—	—	»
5	17,08	29,30	53,62	—	—	—	»
6	15,23	34,65	50,12	63,29	15.21	21,50	»
7	14,09	38,13	47,78	61,58	19,20	20,30	»
8	12,93	41,42	45,65	—	—	—	»
9	12,84	42,10	45,06	51,89	24,21	23,90	$CsNO_3$ + + $Pb(NO_3)_2$
10	7.97	40,22	51,81	—	—	—	$Pb(NO_3)_2$
11	4,49	39,32	56,12	4,53	68,23	27,24	»
12	2,14	38,30	59,56	2,37	65,81	31,82	»
13	—	37,07	62,93	—	—	—	»

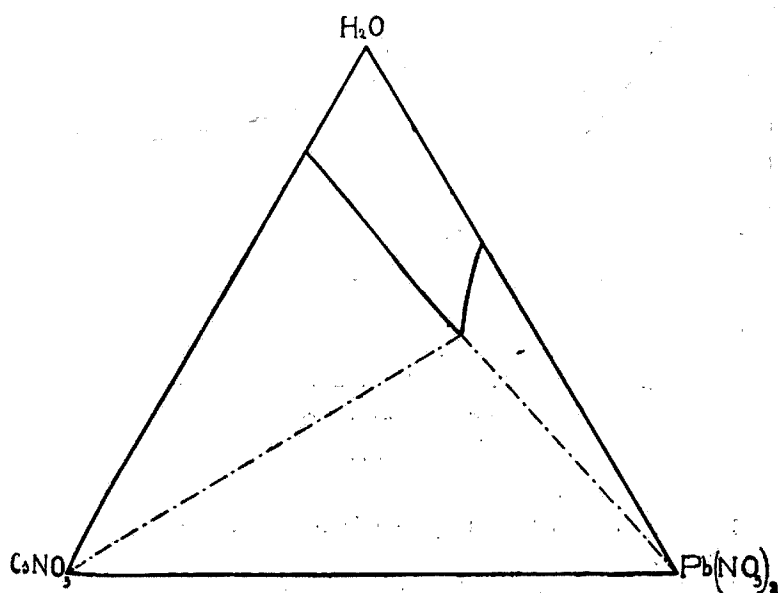



Fig. 2.

* * *

Nella fig. 3 sono riportate le solubilità a 25° del nitrato di piombo in presenza di quantità crescenti di nitrato di cesio e di nitrato di litio da me determinate, e quelle in presenza di quantità crescenti di nitrato sodico e di nitrato potassico determinate da Glasstone e Saunders (5).

Nitrato alcalino °/0 soluzione.

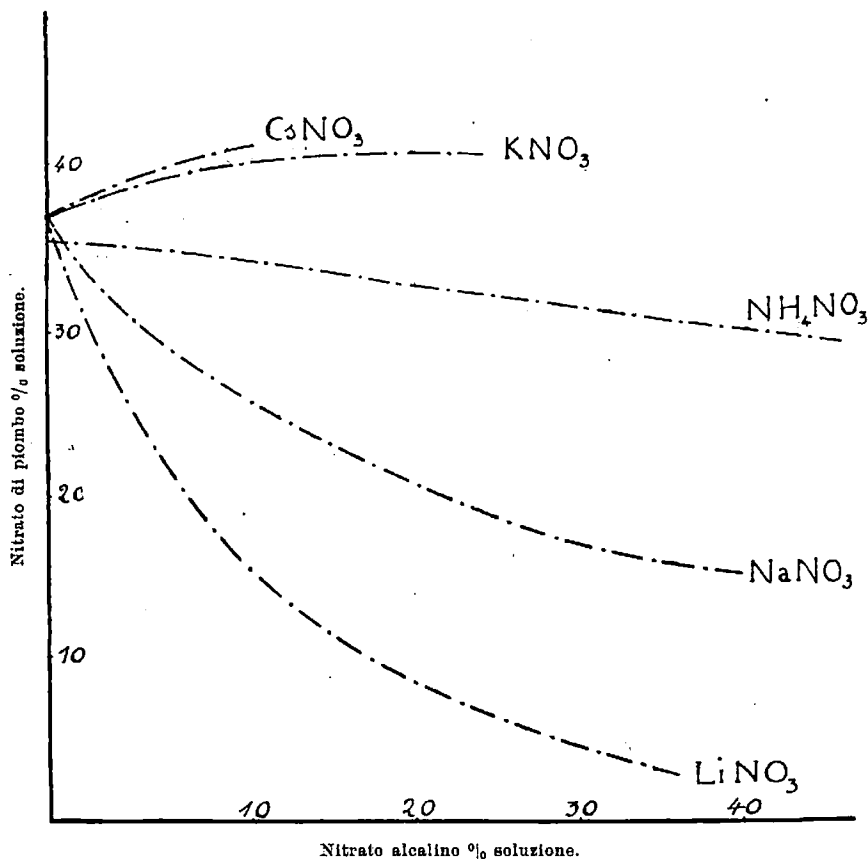



Fig. 3.

E' inoltre disegnato un tratto dell'isoterma a 20° del sistema $Pb(NO_3)_2$ NH_4NO_3, H_2O.

Dall'inclinazione delle diverse curve sull'asse delle ascisse si vede che l'influenza che i nitrati alcalini esercitano sulla solubilità del ni-

(5) Loc. cit.

trato di piombo, varia nel senso che essa cresce gradualmente da litio al cesio secondo l'ordine:

$$Li < Na < K < Cs.$$

Ora questo stesso è l'ordine secondo cui si succedono i raggi ionici degli elementi alcalini quale si può dedurre dai valori di Pauling [6]:

RAGGI IONICI.

Li	0,60 Å	K	1,33 Å
Na	0,95 »	Cs	1,69 »

Ma l'idratazione degli ioni alcalini che è notevolissima, come già risultava dalle determinazioni di mobilità eseguite dalla scuola di Washburn. è stato stabilito che varia in ragione inversa del raggio ionico; perciò nelle soluzioni miste dei nitrati alcalini con quello di piombo, con il crescere delle quantità di acqua trattenuta da ciascun ione, quella di nitrato di piombo disciolta dovrà venire progressivamente diminuendo. E l'ione litio che risulta il più idratato dovrà influire più degli altri sulla diminuzione di solubilità del nitrato di piombo; come appunto la esperienza conferma.

All'influenza dell'idratazione degli ioni, si oppone l'azione dovuta alla formazione di complessi, di cui l'esistenza non solo è stata mostrata dalle esperienze elettrometriche di Lewis [7], ma risulta evidente dallo andamento delle isoterme di solubilità a diverse temperature.

Nella fig. 4, sono infatti riportate due isoterme a 0° e a 20° del sistema $Pb(NO_3)_2$, NH_4NO_3, H_2O.

Si vede chiaramente che diminuendo la temperatura (da 20° a 0°), aumenta la solubilità del nitrato di piombo in presenza della stessa quantità di nitrato ammonico; e questo trova la sua spiegazione solo nell'ammettere la formazione di un complesso la cui stabilità aumenta con il diminuire della temperatura.

E' evidente che la semplice influenza dell'idratazione agirebbe in senso inverso. Analoghe considerazioni possono farsi nei riguardi delle isoterme di solubilità dei sistemi: $Pb(NO_3)_2$, KNO_3, H_2O e $Pb(NO_3)_2$, $NaNO_3$, H_2O.

(6) J. Am. Chem. Soc., 49, 765 (1927). (7) Loc. cit.

La tendenza alla formazione di complessi sempre più perfetti, va crescendo dal litio al cesio.

Considerando globalmente i due fenomeni, e cioè l'idratazione dell'ione alcalino e la formazione del complesso, i quali agiscono in senso inverso sulla solubilità del nitrato di piombo, ci si rende facilmente

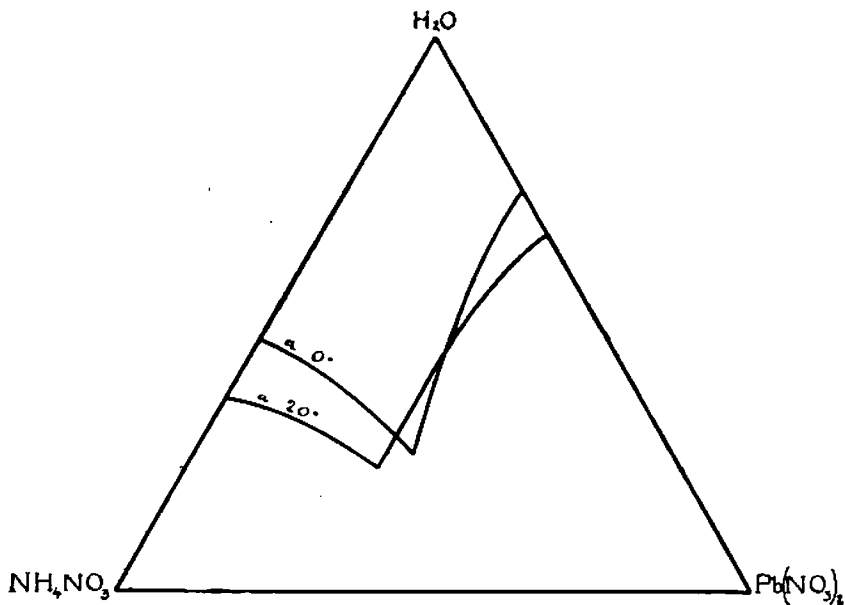



Fig. 4.

conto del perchè, fino a poco tempo fa, si considerava normale il comportamento del nitrato di sodio rispetto al nitrato di piombo.

Solo l'andamento delle isoterme a diverse temperature del sistema $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, H_2O determinate da Glasstone e Saunders, mostra che anche in questo caso debba ritenersi probabile l'esistenza di un complesso in soluzione.

Uno studio dettagliato delle conducibilità, e delle viscosità in funzione della temperatura e della concentrazione, che costituirà l'argomento di una nota successiva. mi ha permesso di confermare le previsioni che possono trarsi dalle considerazioni che ho esposte.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

MALQUORI G. — **Sugli idrati dei nitrati di cadmio, zinco e magnesio.**

L'incertezza che regna su molte formule d'idrati di sali inorganici porta alla impossibilità di fare la sistematica di questi composti inquadrandoli in uno schema teorico generale.

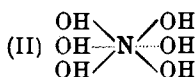
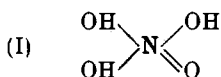
Un recente tentativo in proposito lo ha fatto Lembert ([1]), il quale si è servito come punto di partenza della teoria di Werner.

Nel caso degli idrati dei nitrati Lembert, considera l'acqua di idratazione ripartita fra catione e anione: al primo assegna un indice massimo di coordinazione eguale a 6, e al secondo un indice che deduce da considerazioni sugli idrati dell'acido nitrico; $HNO_3.H_2O$ e HNO_33H_2O.

Per il primo Lembert ammette una formula di struttura simile a quella dell'acido ortofosforico (I):

Per il tridrato potrebbe supporsi una formula del tipo (II):

(I) $(OH)_3N{=}O$ — OH, OH, OH legati a N; O doppio legame a N

(II) $N(OH)_6$ — sei gruppi OH legati a N

ma questa è in contradizione con il fatto che anche il fosforo e l'arsenico, elementi che si comportano in modo simile all'azoto, presentano solo 4 come indice massimo di coordinazione, cioè possono coordinare al massima 4 addendi all'atomo centrale. Lembert perciò ritiene più possibile formulare il tridrato come sale d'ossonio.

Ammettendo 4 come massimo indice di coordinazione, $(H_3NO_4)'$ rappresenterà l'anione idrato nei nitrati idrati. Nel caso dei nitrati di metalli bivalenti, l'idrato più ricco d'acqua dovrebbe pertanto avere per formula:

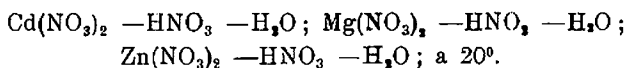
$$[Me^{\cdot\cdot}(H_2O)_6] \qquad [(NO_3)_2(H_2O)_2]$$

questa forma d'idratazione però non è conosciuta, mentre si conosce la forma noveidrata.

([1]) Z. phys. Chem., 104, 101 (1923).

* * *

Poche notizie si hanno sull'influenza che l'acido nitrico esercita su la solubilità dei nitrati idrati dei metalli bivalenti. Lo studio dell'azione disidratante dell'acido nitrico su questi nitrati idrati permette l'identificazione dei diversi idrati ed è utile ausilio per l'interpretazione della loro struttura. Ho per questo creduto opportuno di studiare i sistemi:

$$Cd(NO_3)_2 —HNO_3 —H_2O;\ Mg(NO_3)_2 —HNO_3 —H_2O;$$
$$Zn(NO_3)_2 —HNO_3 —H_2O;\ a\ 20^0.$$

Sugli idrati del nitrato di cadmio la ricerca più attendibile è quella di Funk ([2]) che riguarda il sistema $Cd(NO_3)_2 —H_2O$.

Dal diagramma di stato risulta che fino al punto di fusione del tetraidrato è possibile l'esistenza di due idrati distinti: il noveidrato e il tetraidrato. Al di sopra del punto di fusione del tetraidrato, può, secondo Funk, esistere anche il biidrato. Per altra via Lescoeurs ([3]) ottiene biidrato aggiungendo ad una soluzione satura di tetraidrato un ugual volume di acido nitrico fumante.

Anche per gli idrati del nitrato di zinco le notizie più sicure si hanno dal diagramma di stato del sistema $Zn(NO_3)_2 —H_2O$ stabilito da Funk ([4]). Risultano tre idrati: il noveidrato, l'esaidrato e il triidrato. Wassiljew ([5]) ha preparato un tetraidrato trattando ossido di zinco con acido nitrico (d = 1,4).

Le indicazioni della letteratura al riguardo degli idrati del nitrato di magnesio sono più incerte e contradittorie. Funk non è riuscito ad identificare un idrato più povero d'acqua di $Mg(NO_3)_2.6H_2O$.

* * *

Le nostre determinazioni sono state eseguite con i metodi usuali. Le curve di solubilità per i sistemi ($Zn(NO_3)_2—HNO_3—H_2O$ e $Mg(NO_3)—HNO_3—H_2O$ sono state arrestate rispettivamente alle solubilità del nitrato di zinco tetraidrato e del nitrato di magnesio esaidrato in acido nitrico (d = 1,52).

I risultati ottenuti riportati nelle seguenti tabelle e nella figura, mostrano l'esistenza dei seguenti idrati in equilibrio con soluzioni acide di differente concentrazione:

([2]) **Z. anorg. Chem., 20**, 393 (1899). ([3]) **Ann. Chim. Phys** (7), **7**, 416 (1896). ([4]) **Loc. cit.** ([5]) **J. Russ. Ges., 41**, 747 (1909).

$Cd(NO_3)_2.4H_2O$	in equilibrio con soluz. contenenti fino al	52,95 %	HNO_3
$Cd(NO_3)_2.2H_2O$	»	60,01 »	»
$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	»	34,45 »	»
$Zn(NO_3)_2.4H_2O$	»	59,21 »	»
$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	»	49,12 »	»

Sistema $Cd(NO_3)_2—HNO_3—H_2O$ a 20°.

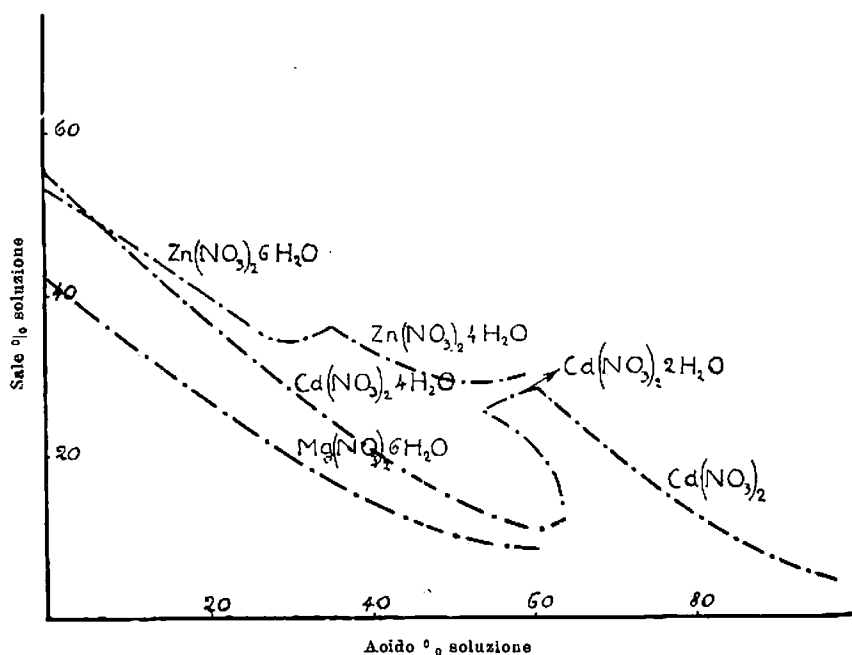
Composizioue della soluzione				Composiziene del resto			Fasi solide
Nr.	$Gd(NH_3)_2$ %	HNO_3 %	H_2O %	$Cd(NO_3)_2$ %	HNO_3 %	H_2O %	
1	56,05	—	43,95	—	—	—	$Cd(NO_3)_2.4HO_2$
2	50,05	7,45	42,50	—	—	—	»
3	38.21	18,52	43,27	64,50	7,50	28,00	»
4	28,47	29,02	42,01	61,49	9,21	21,30	»
5	16,57	47,00	36,43	—	—	—	»
6	15,32	50,18	34,50	63.25	11,25	25,50	»
7	10,29	60,31	29,50	59,50	19,00	22,50	»
8	10,50	62,50	27,00	—	—	—	»
9	12,18	63,72	24,10	63,25	10,20	26,52	»
10	21,57	59,49	19.00	62,18	9,81	28,01	»
11	25,84	52,95	21,21	65,18	15,08	19,77	$Cd(NO_3)_2.4H_2O$ + + $Cd(NO_3)_2 2H_2O$
12	28,31	53.50	18,19	67,39	18,11	14,50	$Cd(NO_3)_2.2H_2O$
13	26,21	56,13	17.66	—	—	—	»
14	27,82	60,01	12,17	79,81	11,07	9,12	$Cd(NO_3)_2.2H_2O$ + + $Cd(NO_3)_2$
15	18,53	70,13	11,44	60,48	35,00	4,52	$Cd(NO_3)_2$
16	12,81	79,07	8,12	—	—	—	»
17	8,37	85,21	6.42	62,00	35,50	4,50	»
18	3,00	96,11	0,89	—	—	—	»

Sistema $Zn(NO_3)_2—HNO_3—H_2O$ a 20°.

Composizione della soluzione				Composizione del resto			Fasi solide
Nr.	$Zn(NO_3)_2$ %	HNO_3 %	H_2O %	$Zn(NO_3)_2$ %	HNO_3 %	H_2O %	
1	54.03	—	45,97	—	—	—	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$
2	48,13	10,40	41,47	—	—	—	»
3	42,09	18,11	39,80	54,30	8,65	37,05	»
4	36,15	25,35	38,50	51,89	10,63	37,57	»
5	32,71	30,15	37,14	51,00	12,31	36,79	»
6	36,11	34,45	29,44	58,12	12,81	29,07	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$ + + $Zn(NO_3)_2.4H_2O$
7	36,02	36,11	27,87	—	—		$Zn(NO_3)_2.4H_2O$
8	32,75	38,10	19,15	60,27	12,13	27,60	»
9	29,28	49.22	21,50	—	—	—	»
10	29,03	50,82	20,15	61,14	14,36	24,50	»
11	29,00	57,19	13,81	—	—	—	»
12	29,57	59,21	11,22	65,42	13,50	21,08	»

Sistema $Mg(NO_3)_2$—HNO_3—H_2O a 20°.

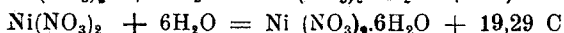
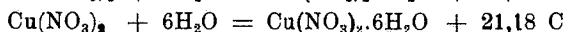
	Composizione della soluzione			Composizione del resto			Fasi solide
Nr.	$Mg(NO_3)_2$ %	HNO_3 %	H_2O %	$Mg(NO_3)_2$ %	HNO_3 %	H_2O %	
1	42,81	—	57,19	—	—	—	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$
2	40,08	3,51	46,40	—	—	—	»
3	28,35	20,15	51,50	40,27	11,50	48,83	»
4	22,39	28,11	49,50	—	—	—	»
5	16,12	34,43	59,45	42,13	11,75	46,12	»
6	10,55	47.15	42,70	—	—	—	»
7	10,12	59,38	30,50	—	—	—	»
8	28,37	49,12	22,51	48,57	20,13	21,30	»

Acido % soluzione

Risulta inoltre che, mentre il nitrato di cadmio tetraidrato può essere completamente disidratato a temperatura ordinaria dall'acido nitrico (d = 1,52), il nitrato di zinco esaidrato perde solo due molecole di acqua, e il nitrato di magnesio esaidrato rimane inalterato. Da quanto si conosce, solo il nitrato di mercurio ed i nitrati di calcio e stronzio (fra i metalli bivalenti) possono essere ottenuti anidri in condizioni simili a quelle nelle quali si ottiene il nitrato di cadmio.

Il fatto che il nitrato di cadmio tetraidrato perde con maggiore facilità la sua acqua sta in accordo con i valori della tensione di vapore determinati da Lescoeurs [6], i quali mostrano che questo sale ha all'incirca la stessa tensione (alla stessa temperatura di 20°) degli esaidrati dei nitrati di Zn, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, mentre l'esaidrato del nitrato di magnesio ha una tensione piccolissima.

Possiamo istituire un analogo raffronto prendendo in considerazione i calori di idratazione dei nitrati dei metalli bivalenti.

Alcuni di questi nitrati quali quelli di: Cu, Mn, Ni, Co, sono stati ottenuti anidri da Guntz e Martin [7] facendo agire l'anidride nitrica su prodotti parzialmente disidratati. Per ciascuno dei sali ottenuti gli AA. hanno misurato il calore di idratazione. Riportiamo alcuni di questi valori:

$$Mn(NO_3)_2 + 6H_2O = Mn(NO_3)_2.6H_2O + 19{,}08\ C$$
$$Cu(NO_3)_2 + 6H_2O = Cu(NO_3)_2.6H_2O + 21{,}18\ C$$
$$Ni(NO_3)_2 + 6H_2O = Ni(NO_3)_2.6H_2O + 19{,}29\ C$$

Per i nitrati di magnesio e di zinco non si conoscono dati termochimici del genere a causa della difficoltà di ottenere i prodotti anidri. Per il nitrato di cadmio esistono due dati di Thompsen [8] che si riferiscono ai calori di soluzione: di un ipotetico monoidrato (+ 4,18 C), e del tetraidrato (—5,04 C).

Data la facilità con la quale è possibile ottenere nitrato di cadmio anidro, ho voluto stabilirne il calore d'idratazione che è risultato di + 11,52 C. e a questo scopo ho misurato il calore di soluzione del sale anidro [9].

(6) Loc. cit. (7) Bull. Soc. Chim. (4), 5, 1004 (1909). (8) Landolt. Tabellen VII, p. 1554. (9) Il nitrato di cadmio tetraidrato è stato quasi completamente disidratato per lungo riscaldamento tra 180-200°, e quindi sottoposto all'azione dell'anidride nitrica Si è ottenuto così nitrato perfettamente anidro, che è stato conservato in essicatore su anidride fosforica e calce. Ha servito per determinare il calore di soluzione un Dewar munito di tappo a due fori: per uno passava un termometro Beckmann, per l'altro l'agitatore di vetro. La sostanza contenuta in una fialetta di vetro sottilissimo veniva introdotta nell'apparato calorimetrico e quindi rotta a mezzo dell'agitatore. La quantità di acqua impiegata era nel rapporto di 400 mol. di acqua, per una di sale, come ha fatto Thompsen per il tetraidrato; questo per mettersi nelle stesse condizioni di lui e potersi così servire del valore dedotto per il tetraidrato per il calcolo del calore di idratazione del sale.

Se si confronta questo valore con quelli degli altri nitrati di metalli bivalenti e si ammette con Lembert che il grado d'idratazione dell'anione sia lo stesso in tutti, ne risulta che la quantità di calore svolta nel fissare una molecola d'acqua da parte del cadmio è più piccola di quella svolta nel caso degli altri cationi rammentati.

Ciò è in accordo con i valori di tensione di vapore e con il diverso grado di disidratazione operata dall'acido nitrico.

Le nostre osservazioni trovano la loro giustificazione nel fatto che nel caso di strutture semplici dell'ione metallico, e a parità di carica e di struttura dell'anione, l'acqua cationica deve essere trattenuta tanto più fortemente quanto è più piccolo il raggio dell'ione metallico. Nel seguente specchietto riportiamo i raggi ionici dei metalli bivalenti stabiliti da Pauling ([10]).

Mg 0,65 Å	Ca 0,99 Å	Sr 1,13 Å	Ba 1,35 Å
	Cd 0,97 »	Zn 0,74 »	
Mn 0,80 »	Fe 0,75 »	Co 0,72 »	Ni 0,69 »

Ebbene, fra gli elementi del primo sottogruppo del sistema periodico, il nitrato di magnesio trattiene l'acqua molto più fortemente di quelli di calcio, di stronzio e di bario. Quello di magnesio infatti è l'unico che presenta a temperatura ordinaria la forma esaidrata: dei nitrati di calcio e di stronzio si conoscono solo i tetraidrati, e il nitrato di bario non dà idrati; inoltre come risulta dalle esperienze sopra riportate, l'esaidrato del nitrato di magnesio resiste all'azione disidratante dell'acido nitrico, mentre i tetraidrati di calcio e di stronzio vengono trasformati in sali anidri.

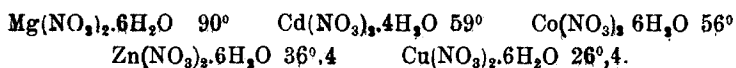
Anche i valori delle tensioni di vapore confermano che il magnesio al quale spetta un raggio ionico minore trattiene l'acqua con maggior forza.

Per gli elementi del secondo sottogruppo, lasciando da parte il berillio di cui sono poco conosciuti gli idrati del nitrato e il mercurio per la grande complicazione della sua struttura atomica, si trova che il cadmio il quale ha un raggio ionico molto maggiore di quello dello zinco trattiene l'acqua meno saldamente di questo. Gli altri nitrati idrati di metalli bivalenti: Fe, Co, Ni, Mn, Cu, cationi che hanno raggi ionici assai vicini, presentano un complesso di proprietà simili.

([10]) J. Am. Chem. *Soc.*, **49**, 765 (1927).

* * *

Qui sotto sono riportati da Funk (11) i punti di fusione degli idrati di alcuni metalli bivalenti:

$Mg(NO_3)_2.6H_2O$ 90° $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ 59° $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 56°
$Zn(NO_3)_2.6H_2O$ 36°,4 $Cu(NO_3)_2.6H_2O$ 26°,4.

come si vede, il nitrato di magnesio esaidrato presenta il punto di fusione più alto. Ora è noto che anche per i sali qui considerati, sussiste parallelismo fra energia reticolare e fusibilità, nel senso che quanto più grande è l'energia reticolare tanto più alto sarà il punto di fusione del sale. D'altra parte a parità di carica e struttura dell'anione, l'energia reticolare dipenderà dal raggio ionico del catione e della sua struttura (configurazione delle orbite elettroniche esterne) e sarà tanto maggiore quanto più piccolo è il raggio e più semplice la struttura. Dobbiamo quindi aspettarci che fra i nitrati esaidrati spetti al nitrato di magnesio il punto di fusione più alto. Il punto di fusione del nitrato di cadmio tetraidrato, nonostante l'elevato raggio ionico del cadmio, viene subito dopo quello del nitrato di magnesio esaidrato. Ciò è spiegato dal fatto che il minor numero di molecole d'acqua contribuisce a rendere maggiore l'energia reticolare di questo idrato, e fa sì che essa risulti più grande di quella di altri nitrati esaidrati di cationi a raggio ionico più piccolo, ma che hanno un maggior numero di molecole d'acqua.

E' da notare infine un altro fatto interessante. Il nitrato di cadmio tetraidrato perde la sua acqua per riscaldamento, senza perdere acido nitrico, mentre gli altri nitrati idrati ricordati perdono contemporaneamente acqua e acido nitrico trasformandosi in sali basici anidri o più o meno idratati, a seconda delle condizioni di demolizione termica del sale.

Anche questo comportamento termico può essere spiegato con la teoria di Lembert e con le considerazioni precedenti. Nel caso dei nitrati idrati presi in esame, le due molecole di acqua che sono fissate ai gruppi NO_3 debbono essere trattenute assai fortemente come lo mostra il notevole calore di idratazione dell'acido nitrico ($HNO_3 + H_2O$), mentre il catione deve trattenere l'altra parte dell'acqua con una forza inversamente proporzionale al suo raggio ionico. Con l'innalzarsi della

(11) l. c.

temperatura la stabilità di questi idrati viene a diminuire a causa della maggiore ampiezza di vibrazione degli ioni. Vengono così ad essere aumentate le distanze con conseguente diminuzione delle forze di attrazione, Se una parte delle molecole di acqua esce dal legame, le altre si raggrupperanno intorno al centro di attrazione con nuova e maggiore simmetria, ed è evidente che queste saranno legate più fortemente per la diminuita repulsione reciproca. Può avvenire che l'ione in questa demolizione del complesso operata dall'innalzamento della temperatura non sia più circondato da tutte le parti da molecole di acqua, allora l'azione elettrostatica del compagno eteropolare si farà maggiormente sentire, e si potrà arrivare a scacciare completamente la acqua con formazione di sale anidro.

Ed è questo appunto che avviene con gli idrati del nitrato di cadmio. Dal tetraidrato viene in un primo tempo eliminata con il riscaldamento l'acqua cationica, quella cioè legata più debolmente, e l'attrazione del catione libero per l'anione $(H_2NO_4)'$ diventa allora più forte. In un secondo tempo anche l'anione perde la sua acqua e si ottiene il sale anidro. La curva di riscaldamento del nitrato tetraidrato mostra infatti due distinti arresti nella velocità di salita della temperatura: il primo a 155° in corrispondenza dell'eliminazione di due molecole di acqua; il secondo a 200° in corrispondenza della completa disidratazione del sale.

Per gli altri idrati dei nitrati di metalli bivalenti, i quali trattengono l'acqua con maggior forza a causa del loro raggio ionico minore di quello del cadmio, il calore produce una prima eliminazione dell'acqua legata al catione. Ne risulta un aggruppamento simmetrico più stabile e l'acqua restante trattenuta più fortemente impedisce di ottenere il sale anidro, non solo, ma l'essere il catione circondato da acqua tenacemente aderente farà si che le forze elettrostatiche fra le due unità eteropolari, le quali dovrebbero essere fortemente aumentate per l'avvenuta eliminazione di acqua, non siano ancora sufficienti a trattenere i gruppi anionici $(H_2NO_4)'$ mentre lo sono nel caso del cadmio che dopo eliminazione di due molecole di acqua, come abbiamo visto, ha il catione libero di acqua.

Roma. — **Istituto Chimico della R. Università.**

MALQUORI G. — Dissociazione termica del nitrato di cadmio.

In un lavoro precedente ho mostrato come sia possibile disidratare il tetraidrato del nitrato di cadmio mediante l'azione dell'acido nitrico (d = 1,52), e ottenere il sale anidro.

Di questo sale ho voluto studiare la demolizione termica e misurare la tensione di scomposizione.

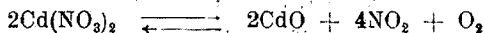
Sul modo come si comporta il nitrato di cadmio con il riscaldamento, si possiede una sola indicazione secondo la quale il sale fonderebbe verso i 360° con scomposizione (1).

Anzitutto ho eseguito una serie di curve di riscaldamento servendomi del dispositivo a registrazione fotografica di Le Châtelier-Saladin. *Tutte le curve ottenute accusano un unico e notevole effetto endotermico alla temperatura di 325°.*

Le curve sono state prolungate fino a 600°. L'analisi ha mostrato che il prodotto che così si ottiene è ossido.

Queste esperienze preliminari pertanto starebbero a dimostrare che nella demolizione termica del nitrato di cadmio non si originano sali basici.

Le misure della tensione corrispondente all'equilibrio.

$$2Cd(NO_3)_2 \rightleftarrows 2CdO + 4NO_2 + O_2$$

sono state condotte con due metodi.

1. - Metodo statico.

Il nitrato di cadmio veniva posto in una pallina di vetro che veniva poi saldata all'apparecchio per la misura della tensione. Questo era costituito da un tubo capillare piegato due volte ad angolo retto.

Ad una branca, la più corta, era saldata la pallina contenente il nitrato; la branca più lunga serviva come manometro e pescava in un pozzetto di mercurio.

Un apposito rubinetto serviva a mettere in comunicazione l'apparecchio con l'esterno o con una pompa Gaede.

(1) *Wassiljew*, J. Russ. Ges., **42**, 562 (1910).

Le pallina era riscaldata a mezzo di un fornetto elettrico, e la temperatura misurata con un termometro e con una pinza cromel-alumel accuratamente tarata.

Occorreva impiegare, per il manometro, mercurio il più puro possibile e ben secco, per evitare l'attacco da parte dei vapori nitrosi. Sopra il mercurio si poveva uno strato di olio di vasellina previamente bollito a lungo nel vuoto. Gli equilibri si raggiungono molto rapidamente, e con ripetute estrazioni di parte del miscuglio gassoso si riottengono sempre gli stessi valori di tensione. Questi sono riportati nella tabella seguente:

t.° cent.	Pressione in mm. Hg
200°	6,3
220	14,5
240	31,6
266	100,0
280	178,0
295	316,0
305	504,7
415	757,3

2. – Metodo dinamico.

Le misure eseguite con questo metodo sono state fatte in due modi: alla maniera descritta da Parravano e Malquori ([2]) a proposito della reagibilità dell'ossigeno con diverse forme di argento, e nella maniera seguita da Centnerswer ed Adrusow ([3]) per la misura della tensione di dissociazione del carbonato di cadmio.

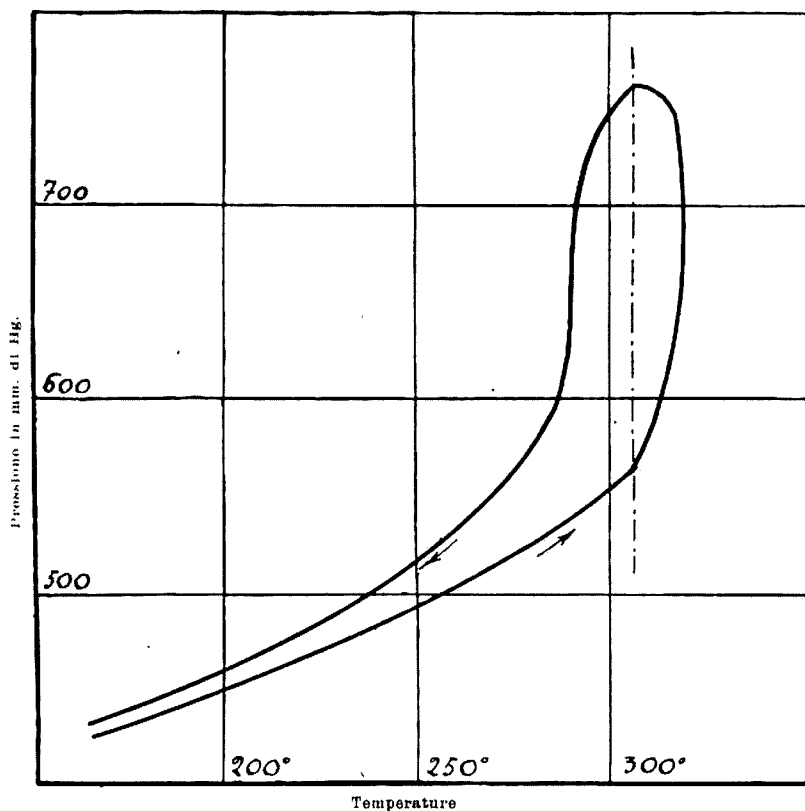
Il dispositivo sperimentale era costituito da una camera di reazione, in vetro, al centro della quale era posta la navicella contenente il nitrato di cadmio. Questa camera era munita di apposita comunicazione con l'esterno, e di un manometro a mercurio protetto da olio di vasellina. In un altro recipiente che comunicava anch'esso a mezzo di rubinetto, con la camera, si poneva nitrato di piombo che per riscaldamento forniva i vapori nitrosi necessari per l'esperienza.

Il riscaldamento della camera era fatto a mezzo di un forno elettrico, la temperatura misurata con una pinza cromel-alumel.

Le esperienze venivano condotte nella maniera seguente: si faceva prima il vuoto nell'apparecchio, e si toglieva ogni traccia di umidità

([2]) Rend R Accad. Lincei (6), 1, 622 (1925). ([3]) Z. Phys. Chem., 111, 79 (1924).

lambendone le paretl con una fiamma, quindi si riempiva di vapori nitrosi che si producevano scaldando Il nitrato di piombo.

Stabilita la comunicazione tra il manometro e la camera già piena di vapori nitrosi, si iniziava il riscaldamento. Questo era lentissimo per

Temperature

essere sicuri che la temperatura dei gas nell'interno corrispondeva alle indicazioni della pinza termoelettrica.

Con l'innalzarsi della temperatura aumenta la pressione del gas nell'interno dell'apparecchio, e se il riscaldamento viene fatto come si è detto, molto lentamente, la pressione dovrà variare linearmente con la temperatura. Arrivati alla temperatura di dissociazione del sale sotto la pressione indicata dal manometro si avrà un brusco aumento di pressione, e se si registrano graficamente, la temperatura e le pressioni corrispondenti, la curva — temperatura — pressione che si ottiene, dovrà presentare in quel punto un flesso. Continuando il riscaldamento per

alcuni gradi al disopra della temperatura di dissociazione e poi raffreddando sempre lentamente, si noterà all'inizio del raffreddamento un ulteriore aumento di pressione, poichè in queste condizioni l'aumento della massa del gas e la lentezza della reazione (quella inversa è generalmente più lenta di quella diretta), compenserà ad usura la contrazione termica.

Per ulteriore raffreddamento però la velocità di dissociazione diminuisce ed allora ambedue le circostanze rammentate manterranno uno stato di equilibrio che porterà ad un breve tratto orizzontale sulla curva pressione temperatura, dopo di che, se la dissociazione cessa completamente la curva di raffreddamento, riprende l'andamento normale della curva di dilatazione. In questo punto si osserverà un flesso.

I due punti di flesso determinati sulla curva di riscaldamento e su quella di raffreddamento dovranno avere per coordinata la stessa temperatura.

Se la reazione di dissociazione non è reversibile, nel raffreddamento, dopo il flesso si otterrà una retta più o meno parallela a quella di riscaldamento. Se invece la reazione è reversibile e il raffreddamento lentissimo, la curva del raffreddamento avrà una maggiore inclinazione sull'asse delle ascisse e potrà darsi che il suo punto di origine coincida con quello dell'inizio del riscaldamento.

Nella seguente tabella è riportata una di queste esperienze e nella figura sono tracciate le due curve di riscaldamento e di raffreddamento.

t.° cent.	Pressione in mm. Hg	t.° cent.	Pressione in mm. Hg
180°	430	290	540
190	439	300	550
200	450	310	588
210	460	315	752
220	470	310	760
230	479	305	753
240	489	300	750
260	511	290	638
270	520	180	433
280	530		

La velocità sia del riscaldamento che del raffreddamento è stata di 1° per ogni 5 minuti.

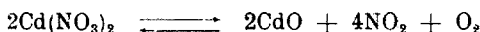
Per estrapolazione grafica di questi valori si ottiene che alla temperatura di 305° la tensione del nitrato di cadmio è di 567 mm. Hg, valore che concorda assai bene con quello ottenuto con il metodo statico.

Per altre esperienze eseguite a pressioni differenti la concordanza è ancora migliore.

Riporto gli altri valori ottenuti con il metodo dinamico.

t° cent.	Pressione in mm. Hg.
287°	273
300	465
318	760

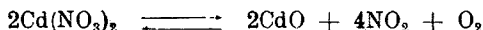
Dalla figura si rileva inoltre che la reazione

$$2Cd(NO_3)_2 \rightleftarrows 2CdO + 4NO_2 + O_2$$

è perfettamente reversibile.

Ho già riferito a proposito delle misure statiche, che i valori di tensione rimangono costanti anche estraendo dall'apparecchio notevoli quantità di vapori nitrosi.

Ripetendo l'esperienze con il metodo dinamico ed impiegando nitrati parzialmente e gradualmente decomposti, si ottengono gli stessi risultati. Ciò dimostra che nella demolizione termica del nitrato di cadmio non si originano sali basici, e che nel sistema in equilibrio sono presenti due sole fasi: —$Cd(NO_3)_2$ e —CdO.

Conosciute le tensioni di scomposizione si può risalire al calore di scomposizione del nitrato di cadmio secondo l'equazione:

$$2Cd(NO_3)_2 \rightleftarrows 2CdO + 4NO_2 + O_2$$

La formula approssimata di Nernst applicata a questa reazione porta:

$$\mathrm{Log}\,(p^4NO_2.pO_2) = \frac{-2Q}{4{,}571T} + \Sigma v.\ 1{,}75 \log T + \Sigma v.C$$

Nel nostro caso $\Sigma v = 5$ e $\Sigma vC = 16$ assumendo 3,3 e 2,8 come costanti chimiche rispettivamente del biossido d'azoto e dell'ossigeno, da cui:

$$\log(p^4NO_2.pO_2) = \frac{-2Q}{4{,}571T} + 8{,}75\log T + 16$$

Se prendiamo a considerare la temperatura alla qnale la reazione raggiunge la tensione di un atmosfera avremo:

$$\log(p^4No_2.pO_2) = \log \frac{4^4}{5^5}$$

da cui si ricava:

$$\frac{Q}{4,571T} = 4,4 \log T + 8,5.$$

Estrapolando i nostri valori si ottiene 318° quale temperatura alla quale si raggiunge l'atmosfera.

Sostituendo nell'espressione precedente si ricava: Q = 55.881 cal.

Roma. — **Istituto Chimico della R. Università.**

CIUSA Riccardo. — Su alcune sostanze analoghe alla grafite. - Nota II.

Nella nota precedente sullo stesso argomento fu messo in evidenza che partendo dal tetraiodopirrolo, tetraiodotiofene e tetraiodofurano si arriva, per eliminazione completa dello iodio, a sostanze che furono chiamate rispettivamente *grafite da pirrolo*, *grafite da tiofene* e *grafite da furano.*

$$(C_4NH)_n \qquad (C_4S)_n \qquad (C_4O)_n.$$

In modo perfettamente analogo, dall'esaiodobenzolo per riscaldamento in tubo chiuso prima, e successivamente, in tubo aperto ed in corrente di gas inerte, alla temperatura del rosso incipiente si arriva alla grafite da benzolo $(C_6)_n$.

Determinatane la resistività fu trovata uguale 0,3055 Ohm, essendo 0,05566 quella della grafite di Ceylon misurata con lo stesso apparecchio ed allo stesso modo (1). Il fatto che a temperatura relativamente così bassa si sia potuto ottenere una grafite la cui conducibilità è così vicina a quella della vera grafite è certamente assai notevole (2). Ho creduto perciò non privo di interesse ripetere le esperienze in modo da poter misurare esattamente la temperatura di riscaldamento e misurare la densità e la resistività della grafite ottenuta alle diverse temperature.

A questo scopo l'esaiodobenzolo precedentemente seccato in stufa a 120° fu in un primo tempo riscaldato in tubo chiuso a 400°.

(1) *Ciusa R.*, G., 55, 385. (2) La temperatura tipica di formazione della grafite è, secondo K. A. Hofmann, 2500°, B. 59, 2433.

Il tubo di vetro poco fusibile, nel quale prima della chiusura era stato fatto il vuoto, veniva immerso in un bagno di limatura di ferro, e la temperatura osservata con un termometro di quarzo.

Si lasciava arrivare il bagno alla temperatura detta e si manteneva la temperatura per circa mezz'ora. Dopo raffreddamento, il tubo veniva aperto e la sostanza bruna, ancora iodurata ([3]), veniva posta in una navicella di porcellana e riscaldata in un tubo aperto di vetro poco fusibile successivamente a 540°, 650° e 770°.

Per impedire l'ossidazione si faceva passare nell'apparecchio azoto secco e privo di ossigeno. Il riscaldamento della grafite si eseguiva in un forno elettrico, e la temperatura si determinava con un pirometro termoelettrico. La temperatura si manteneva circa un'ora ed il riscaldamento ed il raffreddamento si faceva assai lentamente. La grafite ottenuta a 540° è già completamente priva di iodio. Fu determinata di ciascuna grafite la resistenza e la densità. Con lo stesso apparecchio fu determinata la resistenza di una grafite di Ceylon.

Grafite 540°	Resistività	245,63	Densità	0,7	
» 650°	»	7,05	»	1,6	
» 770°	»	0,15	»	2,0	
Grafite di Ceylon	»	0,11	»	2,25	([4]).

Come si vede per le sue proprietà, la grafite ottenuta a 770° si avvicina assai alla grafite naturale.

Sarebbe stato del massimo interesse vedere come vari col variare della temperatura di riscaldamento lo spettro dei raggi X; ma i mezzi di questo laboratorio non lo permettono.

Queste esperienze saranno continuate.

Ringrazio vivamente la Prof.ssa Maria Kahanowicz per il valido aiuto prestatomi.

Bari. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Dicembre 1927.

([3]) La sostanza così ottenuta contiene, come si disse nella Nota precedente, il 46,33 % di iodio, che perde completamente per riscaldamento ulteriore in tubo aperto ed in corrente di gas inerte. ([4]) Il G. K. studiato da K. A. ed U. Hofmann ha un peso specifico di 1,86. B., 59, 2433.

PUXEDDU Ernesto. — Azione della fenilidrazina sugli ossidi e sui sali metallici. Sul sottossido di piombo. - Nota II.

In una nota preliminare pubblicata parecchi anni or sono, ebbi modo di dimostrare che la fenilidrazina, può vantaggiosamente impiegarsi per ridurre gli ossidi metallici [1].

Distratto da molte cure e da ricerche sperimentali diverse, non potei finora completare le indagini da tempo iniziate; supplisco ora, esponendo i risultati ottenuti nelle riduzioni del litargirio, del minio e del perossido di piombo ed alcune ricerche di carattere analitico per il dosaggio del mercurio nei suoi sali, valendomi sempre dell'azione riducente della fenilidrazina.

Nella nota preliminare citata avevo segnalato la possibilità di ottenere il sottossido di piombo per riduzione con fenilidrazina del minio e del perossido di piombo senza indicare tuttavia quali fossero le condizioni sperimentali più adatte ad assicurare un buon rendimento ed un prodotto puro e senza dare al metodo il necessario controllo analitico.

Il sottossido di piombo Pb_2O, da cui dovrebbero derivare i sali del piombo monovalente, è noto da molto tempo e fu preparato da Dulong, Boussingault e Pelouze per decomposizione dell'ossalato di piombo. Berzelius invece l'ottenne riscaldando al disotto del punto di fusione il piombo.

Le condizioni sperimentali per decomporre l'ossalato al fine di ottenere il sottossido furono variamente modificate e così troviamo che Tanatar [2] consiglia di fare la decomposizione in corrente di azoto anzichè di anidride carbonica. H. G. Denham [3] suggerisce di operare con pressioni non superiori a 5 c. m. e a temperatura di 275°.

Nonostante i miglioramenti apportati la decomposizione dell'ossalato che si può teoricamente rappresentare nel modo seguente:

$$2PbC_2O_4 = Pb_2O + 3CO_2 + CO.$$

non dà risultati molto soddisfacenti; il sottossido che ne risulta è sempre impuro di carbonato e, quel che è peggio, il suo contenuto percentuale di piombo invece di avvicinarsi al valore teorico del 96,28 % se

(1) Questa Gazzetta, 46, 71 (1916). (2) Z. anal. Chem., 27, 304 (1927). (3) Trans. Chem. Soc., 111, 29 (1917).

ne discosta notevolmente e non supera che di poco, la percentuale di piombo calcolata per il protossido PbO.

Tenendo presenti questi fatti, m'è parso interessante di riprendere il metodo di riduzione con fenilidrazina, già indicato, migliorandolo ove fosse possibile, in modo da renderlo adatto alla preparazione del sottossido di piombo il più possibilmente puro.

Nella parte sperimentale descritta più avanti sono riportati tutti i dettagli del procedimento, che potranno consultarsi da chi se ne voglia servire. Quì dirò soltanto che ho applicata la riduzione con fenilidrazina non solo al minio e al perossido ma anche al litargirio e che da tutti e tre gli ossidi ho potuto ottenere il sottossido Pb_2O con i suoi caratteri chimici ben noti, con rendimento quasi teorico e con un contenuto in piombo in pieno accordo con il calcolato.

L'analisi del sottossido fu eseguita dosando il piombo come solfato: ecco i risultati ottenuti:

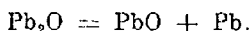
	Percentuale di piombo del sottossido		
	dal litargirio	dal minio	dal perossido
I.	95,42	96,06	96,16
II.	95,63	95,72	96,83
III.	96,32	96,10	96,56
Media	95,79	95,96	96,51

Il valore calcolato del piombo nel sottossido è 96,28.

Non furono poche le prove preliminari fatte, variando opportunamente le condizioni delle esperienze, prima di giungere a cogliere il metodo esatto di riduzione. Dall'insieme delle osservazioni risulta che bisogne usare un notevole eccesso di fenilidrazina ben purificata, che conviene iniziare la riduzione a temperatura di circa 80° e riscaldare man mano senza oltrepassare i 150°, che in ultimo occorre un accuratissimo lavaggio con alcool e con etere per eliminare tutte le impurezze organiche. Per ridurre il protossido di piombo ed il minio si mescola direttamente con fenilidrazina pura, mentre per ridurre il perossido il reagente organico viene diluito con etere.

Il perossido si comporta in modo diverso daglialtri ossidi di piombo rispetto alla fenilidrazina; se questa si fa agire sola si ha una riduzione vivissima e violenta, che conduce di colpo a un miscuglio di sottossido e di piombo metallico; se invece si tratta il perossido con una soluzione eterea di fenilidrazina, a seconda che si opera a freddo o a caldo si ottiene rispettivamente o il litargirio o il sottossido.

Operando esattamente nelle condizioni sperimentali indicate più avanti si riesce sempre ad avere il sottossido puro. Se però si oltrepassa il limite di 150° di temperatura e se si fa durare la riduzione per molto tempo, insième al sottossido si forma anche una piccola quantità di piombo metallico in granuli duttili, che facilmente si possono separare meccanicamente. La dificoltà di ottenere il sottossido privo di piombo e l'instabilità di questo sottossido hanno a più riprese fatto sorgere il dubbio sulla reale sua esistenza ed anche recentemente in base ad uno studio röntgenografico A. E. van Arkel (4) ha potuto esplicitamente affermare che il cosidetto sottossido di piombo altro non è se un miscuglio di protossido rosso tetragonale e di piombo metallico, miscuglio che, se fatto in rapporto stechiometrico, ha la medesima composizione del sottossido. Usando però del medesimo processo d'indagine A. Ferrarri (5) è pervenuto a risultati opposti ed ha ottenuto per il sottossido preparato per decomposizione dell'ossalato un fotogramma nettamente distinto da quelli del protossido PbO. Comunque si vogliono giudicare questi risultati contradditori un dubbio sorge sulla purezza dei preparati esaminati nei quali la percentuale di piombo non corrisponde al valore teorico (6): in verità la preparazione del sottossido dell'ossalato si compie a circa 300° e non può dare molto affidamento sulla purezza del sottossido, sostanza molto alterabile anche a temperatura ordinaria, secondo l'equazione :

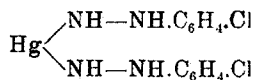
$$Pb_2O = PbO + Pb.$$

Il metodo di preparazione del sottossido dell'ossalato che poteva sembrare raccomandabile è al contrario il meno adatto e si mostra assai inferiore al metodo di riduzione con la fenilidrazina da me indicato, operando col quale, si conseguono diversi vantaggi : la semplicità e la rapidità dell'esecuzione ; il rendimento ottimo e la purezza del prodotto.

* * *

Il potere riducente che la fenilidrazina manifesta in modo così notevole con gli ossidi metallici si esercita anche su diversi sali metallici ; tra questi m'è parso utile indagare il comportamento dei due cloruri di mercurio.

(4) Rec. trav. Chim., **44**, 625 (1925). (5) Questa Gazzetta, **46**, 630 (1926). (6) Questa Gazzetta, **46**, 630 (1926).

I due cloruri vengono dalla fenilidrazina ridotti quantitativamente a mercurio metallico, che si separa in goccioline minute e di questa proprietà mi sono giovato peru n metodo di determinazione quantitativa del mercurio. Per uno studio più completo della reazione meno in corso altre esperienze che formano oggetto di un'altra nota. Facendoagire una soluzione eterea di fenilidrazina con una soluzione eterea di cloruro mercurico si ottiene un precipitato bianco giallastro e si forma probabilmente un prodotto del tipo:

$$Hg\begin{cases} NH-NH.C_6H_4.Cl \\ NH-NH.C_6H_4.Cl \end{cases}$$

o di tipo simile come si verifica studiando il comportamento del cloruro mercurico con le aniline. Ora non è improbabile che il medesimo composto si formi anche mescolando direttamente la fenilidrazina con il cloruro di mercurio senza uso di solventi.

Comunque avvenga il processo intermedio il risultato ultimo quando si tratta tanto il sublimato come il calomelano con un eccesso di fenilidrazina, è che si separa mercurio metallico.

Per utilizzare il procedimento per la determinazione quantitativa del mercurio, occorre usare un eccesso di fenilidrazina pura e riscaldare a temperatura non superiore a 80°, lavando in ultimo ripetutamente con acqua, alcool ed etere. Nella parte sperimentale sono descritti tutti i dettagli del processo tanto per la riduzione del cloruro mercurico come per quella del cloruro mercuroso. Come valore medio del mercurio dosato, nel primo cloruro si ha una percentuale di 73,70 di fronte a 73,85 di teorico e per il calomelano una percentuale di mercurio di 84,72 di fronte ad un teorico di 84,97. I risultati sono assai soddisfacenti ed il metodo non presenta nessuna diffiooltà e si compie facilmente in meno di un'ora. Mi pare quindi di poterlo raccomandare in confronto agli altri metodi finora in uso.

PARTE SPERIMENTALE.

1. – Riduzione del protossido di piombo con fenilidrazina.

Il protossido adoperato proveniente dalla Ditta Kahlbaum era puro; a 25 gr. di fenilidrazina pura contenuti in una capsula di porcellana si aggiunsero a poco a poco gr. 5 di protossido finamente polverizzato, tenendo immerso nel miscuglio un termometro ed agitando continua-

mente. A freddo non si nota nessuna reazione sensibile; riscaldando invece a circa 80° la riduzione si manifesta. Si procede oltre nel riscaldamento fino a 150°, ma quando questo limite è raggiunto si toglie la fiamma, si lascia alquanto raffreddare e ciò per evitare che lariduzione possa procedere avanti e dare origine anzichè al sottossido al piombo metallico. Quando la reazione si attenua, si avvicina di nuovo la fiamma, si riscalda ancora portando un'altra volta il miscuglio a 150°. Si raffredda di nuovo e così via per un'ora badando di stare entro i due limiti di temperatura di 80° e di 150° e sopratutto di non oltrepassare questo ultimo.

Si lascia infine raffreddare il prodotto della reazione e si lava sei volte con alcool ed altrettante volte con etere, si filtra e si secca in acido solforico. Quando a riduzione finita, si ha una massa spugnosa invece di una polvere conviene prima di lavare polverizzare il prodotto.

Il sottossido si presenta come una polvere di colore bruno nero o nero untuosa al tatto parzialmente solubile a freddo nell'acido nitrico ma completamente solubile a caldo. Riscaldata all'aria si trasforma facilmente in litargirio.

Analizzato, dosandone il piombo come solfato, diede i valori seguenti:

I. Sottossido gr. 0,3000; Solfato di piombo gr. 0,4200.
II. Sottossido gr. 0,3000; Solfato di piombo gr. 0,4230.
III. Sottossido gr. 0,2802; Solfato di piombo gr. 0,3914.
trov. %: I. Pb 95,63; II. Pb 96,32; III. Pb 95,42.
calcolato: 96,28; — —

Per ottenere un sottossido che dia all'analisi risultati buoni, bisogna evitare tanto un riscaldamento prolungato come innalzamento di temperatura superiore a 150°. Trascurando questa regola si ottiene sempre insieme al sottossido una certa quantità di piombo metallico, che è in piccoli grani duttili, che si lasciano separare dalla polvere del sottossido.

2. – Riduzione del minio con la fenilidrazina.

Il minio non reagisce a freddo con la fenilidrazina; lasciando per una giornata a contatto i due corpi si osservano soltanto alcune bollicine gasose alla superficie, ma se il miscuglio si pone all'azione della luce solare diretta, il processo di riduzione si manifesta quasi subito e dopo un'ora lo strato di minio, che è ricoperto dalla fenilidrazina, appare in fondo al recipiente con un bordo completamente annerito.

Per ridurre il minio a sottossido si opera nello stesso modo indicato per il protossido riscaldando il miscuglio fatto nelle stesse proporzioni fino alla temperatura di 150° e poi lavando accuratamente il prodotto della reazione.

Si ha una polvere nera bruna o nera untuosa al tatto con i caratteri del sottossido e che analizzata dà le seguenti percentuali di piombo:

I. Sottossido gr. 0,2511; Solfato di piombo gr. 0,3520.
II. Sottossido gr. 0,2520; Solfato di piombo gr. 0,3540.
III. Sottossido gr. 0,2830; Solfato di piombo gr. 0,3980.
trov. %: 95,72; 96,10; 96,06.
calc. : 96,28; — —

3. - Riduzione del perossido di piombo con fenilidrazina.

Il perossido di piombo esente da manganese e puro si comporta di fronte alla fenilidrazina in modo differente dei due ossidi di piombo. Il perossido infatti messo a contatto con il riducente organico ne subisce anche freddo l'azione; versando alcuni granuli di perossido sulla fenilidrazina si ha nel punto di contatto l'apparizione di una minuscola fiamma e se si aggiungono quantità maggiori di perossido, la reazione diventa violenta. Operando in tal modo però mentre una parte del perossido subisce una riduzione profonda fino a separare piombo metallico, un'altra parte rimane inattaccata ed il prodotto della riduzione è un miscuglio di perossido, di protossido, di sottossido e di piombo metallico.

Solamente quando si riesce a mitigare il potere riducente della fenilidrazina il processo può impiegarsi vantaggiosamente per preparare il sottossido. Dopo molteplici tentativi sono riuscito a trovare le condizioni desiderate, adoperando anzichè fenilidrazina pura una soluzione eterea di questa.

Gr. 15 di fenilidrazina si sciolgono in gr. 10 di etere etilico secco e alla soluzione si aggiungono gr. 3 di perossido finamente polverizzato a poco a poco. Il processo di riduzione s'inizia subito con sviluppo gasoso regolare e non più tumultuoso. Giunti a questo punto, se si fa decorrere la reazione a temperaturo ordinaria lasciando a sè il miscuglio per un'intiera giornata e soltanto agitandolo continuamente si ottiene una polvere bianca grigia di protossido; se invece si riscalda il miscuglio dapprima a calore moderato e poi pian piano fino a 150°, operando nello stesso modo già indicato per il minio e per il litargirio, il proce-

dimento s'intensifica, mentre l'etere si svapora, fino alla separazione del sottossido.

Si separa allora una massa spugnosa che spappolata e lavata accuratissimamente con alcool ed etere dà una polvere quasi nera ed untuosa.

Ecco i risultati dell'analisi:

I. Sottossido gr. 0,3007; Solfato di piombo gr. 0,4250.
II. Sottossido gr. 0,2600; Solfato di piombo gr. 0,3660.
III. Sottossido gr. 0,4240; Solfato di piombo gr. 0,5880.
trov. %: 96,56; 96,16; 96.83.
calc. : 96,28; — —

Determinazione quantitativa del mercurio per mezzo della fenilidrazina.

1. – Determinazione nel cloruro mercurico.

In una provetta alta circa 20 cm. e larga 2, s'introduce con una spatola di carta lucida una piccola quantità di cloruro mercurico puro perfettamente asciutto operando in modo che tutto il sale vada a cadere in fonde alla provetta senza aderire alle pareti. Con un imbuto munito di una lunga appendice tubolare, poi si versano gr. 5 di fenilidrazina liquida pura alquanto tiepida, facendola giungere direttamente sulla sostanza da analizzare ed evitando che scorra sulle pareti. Appena la fenilidrazina viene a contatto con il sale di mercurio incomincia la reazione con sviluppo di gas e di vapori; si favorisce la riduzione tenendo immerso il fondo della provetta in acqua tiepida per una mezz'ora ed in ultimo si riscalda per 15 minuti a b. m. a temperatura di circa 80°. Procedendo nel modo detto, si è sicuri che tutto il sale di mercurio è stato ridotto a mercurio metallico assai suddiviso che si lava ripetutamente prima con acqua leggermente acidulata poi con alcool ed infine con etere rimovendo il prodotto della reazione con bacchettina di vetro e versandolo in una capsula di porcellana. Si filtra in ultimo e si asciuga con un essiccatore a potassa caustica in cui si tiene anche a parte in un crogiuolino un po' di mercurio metallico.

Ecco i risultati dell'analisi:

I. Cloruro mercurico gr. 0,3510; Mercurio gr. 0,2596.
II. Cloruro mercurico gr. 0,4050; Mercurio gr. 0,2990.
III. Cloruro mercurico gr. 0,3183; Mercurio gr. 0,2343.
trov. %: I. Hg 73,95; II. Hg 73,57; III. Hg 73,60.
calc. : 73,85; — —

I risultati più che soddisfacenti furono ottenuti dopo molti tentativi fatti per trovare le condizioni sperimentali adatte.

2. — Determinazione nel calomelano.

Il procedimento analitico non differisce essenzialmente dal precedente seguito per il cloruro mercurico. La riduzione con fenilidrazina avviene anche qui rapidamente e completamente. Basta riscaldare complessivamente per tre quarti d'ora prima con un bagno tiepido e poi a 80°. Il lavaggio deve essere accuratissimo e fatto nel modo detto avanti.

Riporto i risultati dell'analisi:

I. Calomelano gr. 0,3809; Mercurio gr. 0,3228.
II. Calomelano gr. 0,2860; Mercurio gr. 0,2420.
III. Calomelano gr. 0,2160; Mercurio gr. 0,1832.

trov. %: I. Hg 84,74; II. Hg 84,61; III. Hg 84,81.
calc. : 84,97; — —

Ringrazio il Sig. E. Moss che molto mi ha coadiuvato nella parte sperimentale.

Cagliari. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

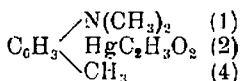
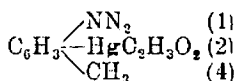
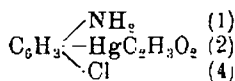
VECCHIOTTI L. — Sulla posizione occupata dai gruppi acetomercurici $(HgC_2H_3O_2)'$ nelle aniline aventi nel nucleo un gruppo alogenico o un residuo idrocarburico. - Nota III.

L'acetato mercurico reagendo con la p.dimetiltoluidina dà luogo, come ha dimostrato Pesci L. (1) alla formazione di un composto fondente a 117° al quale spetta la formula di costituzione (I). Parimenti per azione dell'acetato mercurico sulla p.toluidina, Pesci L. ottenne una sostanza fondente a 184° (2) alla quale attribuì, senza però dare la dimostrazione, la formula di struttura (II). Riprendendo in esame queste ricerche di Pesci L. ottenni (3) un composto identico al suo del quale però potei stabilire, per via sperimentale, la formula di struttura, confermando così la supposizione di Pesci L.

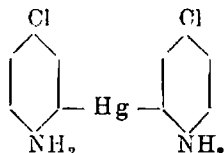
(1) Questa Gazzetta, 28, II, 101. (2) Questa Gazzetta, 28, II, 101. (3) Questa Gazzetta, 48, II, 78 e 51, II, 208.

Infatti di questo composto preparai l'*idrato*, il *cloruro* l'*acetilderivato* ([4]) dal quale poi per azione del bromo potei ottenere l'acetilortobromoparatoluidina che mi permise di precisare la formula del composto mercuriato ottenuto.

Continuando lo studio dell'azione dell'acetato mercurico sulle aniline aventi in posizione para, un residuo idrocarburico o un alogeno, feci reagire l'acetato mercurico in soluzione idroalcoolica sulla p.cloroanilina ([5]) ed ottenni una sostanza alla quale, sottoponendola ad opportune trasformazioni, potei assegnare la formula di struttura (III) e il p. f. 207° con scomposizione a 190°:

$$C_6H_3\begin{cases}N(CH_3)_2 & (1)\\ HgC_2H_3O_2 & (2)\\ CH_3 & (4)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}NN_2 & (1)\\ HgC_2H_3O_2 & (2)\\ CH_3 & (4)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ HgC_2H_3O_2 & (2)\\ Cl & (4)\end{cases}$$

I II III

Infatti anche di questa sostanza preparai l'*idrato*, il *cloruro*, l'*acetilderivato* corrispondenti ([6]) ed un composto costituito da due residui p.cloroanilina legati fra di loro da un atomo di mercurio, composto, al quale detti il nome di o.mercurio di p.cloroanilina e la formula:

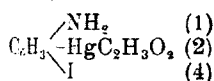
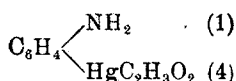
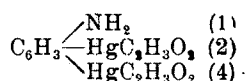
$$(Cl)C_6H_3(NH_2) — Hg — C_6H_3(NH_2)(Cl)$$

Questa sostanza fonde a 130°.

Inoltre in un lavoro eseguito con Michetti A. ([7]), facendo reagire l'acetato mercurico sopra la p.jodoanilina in soluzione idroalcoolica, ho ottenuto un composto monomercuriato costituito da aghetti bianchi, lucenti, fondenti a 179° pel quale ho potuto dimostrare la formula (IV). Di questa sostanza preparai l'*idrato*, lo *joduro*, l'*acetilderivato*.

Anche l'anilina sotto l'azione dell'acetato mercurico dà luogo alla formazione di due composti: l'uno monomercuriato, preparato da Pesci, Piccinini e Ruspaggiari ([8]) nel quale il gruppo $(HgC_2H_3O_2)'$ va ad occupare la posizione para rispetto al gruppo NH_2 (V) e l'altro bimercu-

([4]) Questa Gazzetta, loc cit. ([5]) Questa Gazzetta, 54, 214. ([6]) Questa Gazzetta, loc. cit. ([7]) Questa Gazzetta, 56, 480. ([8]) Questa Gazzetta, 22, II, 606.

riato, ottenuto da me ([9]) nel quale i due gruppi acetomercurici vanno ad occupare le posizioni 2 e 4 rispetto al gruppo amminico (VI):

$$C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ HgC_2H_3O_2 & (2) \\ I & (4) \end{cases} \qquad C_6H_4 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ HgC_2H_3O_2 & (4) \end{cases} \qquad C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ HgC_2H_3O_2 & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (4) \end{cases}$$

IV V VI

Infine Jakson e Peakes ([10]) hanno ottenuto per azione dell'acetato mercurico sopra la p nitroanilina un composto monomercuriato del quale hanno stabilito la formula di struttura (VII) ed uno bimercuriato avente la formula (VIII). È questo il solo caso, almeno a mia conoscenza, nel quale l'anilina avente l'idrogeno del nucleo in posizione para sostituito dia origine a due composti mercuriati, uno dei quali è bimercuriato.

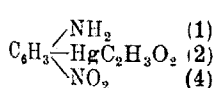
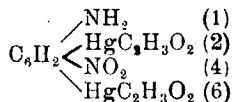
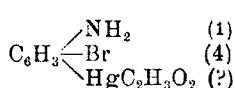
Continuando questi studi, che mi occupano da vari anni, ho voluto sottoporre la p.bromoanilina all'azione dell'acetato mercurico, facendo svolgere la reazione fra molecola e molecola in soluzione idroalcoolica.

A tale scopo, ho dovuto prepararmi la p.bromoanilina, che ho ottenuta con un metodo non descritto dalla letteratura, facendo reagire nella quantità e nelle condizioni opportune, il bromo sulla acetanilide ([11]) ottenendo così la p,bromoacetanilide in lamelle lucenti, fondenti a 167°.

Per saponificazione con alcool assoluto e acido cloridrico concentrato ottenni il cloridrato della p.bromoanilina costituita da cristalli romboedrici che non fondono, ma sublimano a 250°.

Per giungere alla p.bromoanilina pura sciolsi il cloridrato nell'acqua, aggiunsi una soluzione di potassa caustica, ottenendo in questo modo un precipitato di p.bromoanilina che cristallizzato dall'alcool si presenta in magnifici aghi lunghi fondenti a 66°.

Dalla reazione fra l'acetato mercurico e la p.bromoanilina, dopo riposo di circa 48 ore, ottenni un precipitato giallastro cristallino che purificato convenientemente assunse l'aspetto di una sostanza bianca formata da cristalli aghiformi, fondenti a 194°. All'analisi risultò essere un composto monomercuriato della formula bruta (IX):

$$C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ HgC_2H_3O_2 & (2) \\ NO_2 & (4) \end{cases} \qquad C_6H_2 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ HgC_2H_3O_2 & (2) \\ NO_2 & (4) \\ HgC_2H_3O_2 & (6) \end{cases} \qquad C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ Br & (4) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases}$$

VII VIII IX

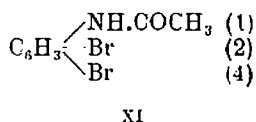
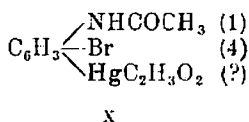
al quale ho dato il nome di acetatomercurio-p.bromoanilina.

([9]) **Questa Gazzetta, 44, I, 34.** ([10]) Am. Chem. J., I, 39, 567 (1907).
([11]) *Ullmann F.*, **Travaux pratiques de Chimie organique (1924), p. 111.**

Per stabilire la sua formula di costituzione ho preparato in primo luogo, l'acetilderivato corrispondente, fondente a 204 (X) che, dopo averlo sciolto in acido acetico, scomposi con la quantità calcolata di bromo disciolto in acido acetico. Salai con nitrato di sodio ottenendo così la separazione di una massa resinosa che cristallizzata dall'alcool lasciò depositare dei cristalli fondenti a 146°.

All'analisi risultò essere la 2-4 bibromoacetanilide preparata da Remmers ([12]) alla quale spetta la formula di struttura (XI):

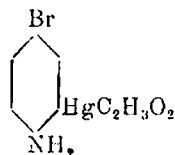
$$C_6H_3\begin{cases}NHCOCH_3 & (1)\\ Br & (4)\\ HgC_2H_3O_2 & (?)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}NH.COCH_3 & (1)\\ Br & (2)\\ Br & (4)\end{cases}$$

X XI

nella quale i due atomi di bromo sono rispettivamente in posizione 2 e 4 rispetto al gruppo aminico.

Si può quindi dedurre che il secondo atomo di bromo, che è andato a sostituire nel nucleo il gruppo acetomercurico ($(HgC_2H_3O_2)'$) è entrato nella posizione orto rispetto al gruppo NH_2 e che quindi al composto mercuriato da me ottenuto spetta la seguente formula di costituzione:

Br

(anello benzenico) $HgC_2H_3O_2$

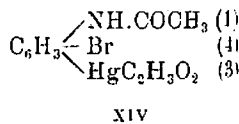
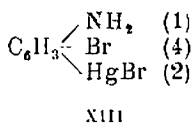
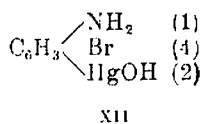
NH_2

Da questa sostanza ho preparato i seguenti derivati:

a) l'*idrato* (XII). — Composto formato da cristalli rombici bianchi fondenti a 160°;

b) *bromuro* (XIII). — Cristalli bianchi minutissimi aghiformi fondenti a 194°;

c) *acetilderivato* (XIV):

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ Br & (4)\\ HgOH & (2)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ Br & (4)\\ HgBr & (2)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}NH.COCH_3 & (1)\\ Br & (4)\\ HgC_2H_3O_2 & (3)\end{cases}$$

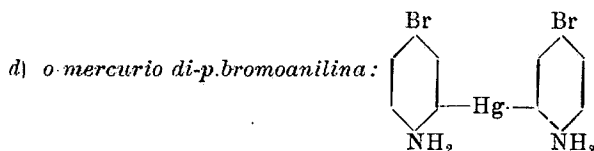
XII XIII XIV

([12]) Ber., 7, p. 348.

sostanza leggermente gialla, non molto solubile in alcool a caldo, dal quale cristallizzò in lamelle bianche lucenti, fondenti a 204°;

d) *o-mercurio di-p.bromoanilina:*

Br Br

—Hg—

NH_2 NH_2

sostanza bianco costituita da piccolissimi cristalli cubici che si scompongono senza fondere a 220°.

Nello specchio seguente ho creduto opportuno riunire tutti i derivati mercuriati, ottenuti da quelle aniline, nelle quali l'idrogeno del nucleo nella posizione para è sostituito o da un residuo idrocarburico, o da un alogeno, o da un gruppo acetomercurico $(HgC_2H_3O_2)'$.

CH_3 → CH_3 $HgC_2H_3O_2$

$N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$

L. Pesci.

CH_3 → CH_3 $HgC_2H_3O_2$

NH_2 NH_2

L. Pesci. - *L. Vecchiotti.*

Cl → Cl $HgC_2H_3O_2$

NH_2 NH_2

L. Vecchiotti.

J → J $HgC_2H_3O_2$

NH_2 NH_2

L. Vecchiotti e *A. Michetti.*

Br → Br $HgC_2H_3O_2$

NH_2 NH_2

L. Vecchiotti.

NO_2 $HgC_2H_3O_2$ NH_2 e NO_2 $O_2H_3C_2Hg$ $HgC_2H_3O_2$ NH_2

Jakson e *Peakes.*

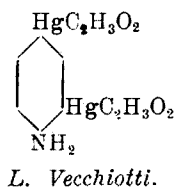
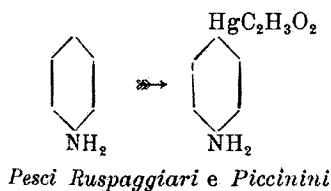
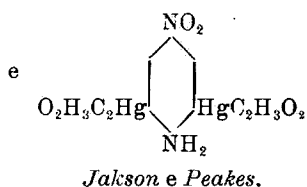
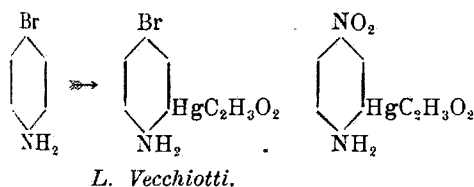
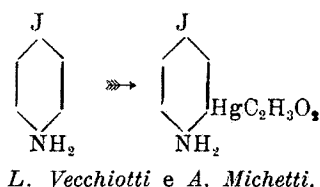
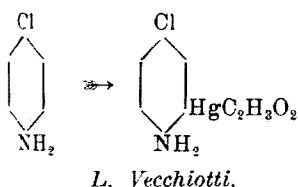
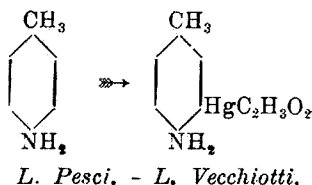
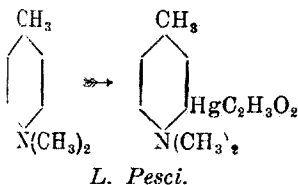
→ $HgC_2H_3O_2$

NH_2 NH_2

Pesci Ruspaggiari e *Piccinini*

$HgC_2H_3O_2$ $HgC_2H_3O_2$

NH_2

L. Vecchiotti.

Esaminando questo specchio si osserva che anche le aniline aventi l'idrogeno del nncleo in posizione para sostituita, seguono la regola già stabilita da Pesci L. nei suoi studi sui composti mercnriati, *e cioè che quando in una sostanza aromatica sottoposta alla mercuriazione, la posizione para è occupata, il gruppo acetomercurico* $(HgC_2H_3O_2)'$ *va sempre in posizione orto.*

Nel caso specifico delle aniline, possiamo enunciare le altre seguenti regole:

1) Le aniline che hanno l'idrogeno del nucleo in posizione para, sostituito da un residuo idrocarburico o da un gruppo alogenico, non dànno luogo, nella maggior parte dei casi, fatta eccezione per la p.nitroanilina, che ad un solo derivato monomercuriato.

2) Nelle aniline, nelle quali l'idrogeno del nucleo in posizione para è sostituito da un residuo idrocarburico o da un gruppo alogenico, il gruppo acetomercurico $(HgC_2H_3O_2)$ va sempre ad occupare, come in tutti gli altri casi simili della serie aromatica, la posizione orto rispetto al gruppo NH_2.

3) Quando nell'anilina entrano due gruppi acetomercurici:

$$(HgC_2H_3O_2)'$$

l'uno dei quali va ad occupare la posizione para, il secondo va sempre nella posizione orto rispetto al gruppo aminico.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione della p-bromoanilina.

Gr. 27 di acetanilide sciolti in 160 cc. di acido acetico al 50 %, aggiunsi a goccia a goccia gr. 5 di bromo agitando energicamente e continuamente. Quando l'aggiunta di bromo fu terminata, lascia raffreddare il liquido e quindi diluii con acqua. Si separò così la p.bromoacetanilide che raccolsi su di un filtro; lavai, seccai e cristallizzai dall'alcool. Ottenni così la p.bromoacetanilide fondente a 167°, che saponificai facendola bollire per 3 ore a ricadere con una miscela di alcool assoluto e della quantità stechiometricamente corrispondente di acido cloridrico fumante. Dopo raffreddamento si depositò dalla soluzione alcoolica una massa costituita da aghi lucenti rombedrici che non fondevano, ma sublimavano a 200°.

Questa sostanza risultò all'analisi essere il cloridrato della p.bromo anilina:

trov. %: N 7,08.

per C_6H_7NClBr calc. : 6,71.

Sciolsi il cloridrato della p.bromoanilina così ottenuto in acqua ed aggiunsi un eccesso di soluzione al 50 % di potassa e con ciò ottenni un precipitato bianco polverulento che cristallizzai dall'alcool ottenendo degli aghi fondenti a 66°.

Questa sostanza è la p.bromoanilina pura.

2-acetatomonomercurio p.bromoanilina.

Gr. 32 di acetato mercurico (una molecola), furono sciolti in 100 cc. di acqua ed alla soluzione limpida si aggiunsero 200 cc. di alcool etilico in presenza di qualche cc. di acido acetico.

A questa soluzione idroalcoolica aggiunsi circa gr. 18 (una molecola) di p.bromoanilina sciolti in 100 cc. di alcool. Lasciai reagire per 48 ore agitando di tanto in tanto, dopo di che ottenni un precipitato giallastro granuloso che purificai sciogliendolo in ammoniaca in presenza di acetato ammonico, e riprecipitandolo dalla soluzione filtrata, mediante neutralizzazione del liquido con acido acetico diluito. Ottenni durante il riposo di 24 ore una sostanza bianca costituita da cristalli aghiformi splendenti che fondono a 194°.

La sostanza seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 46,66; Br 18,48.

per $C_8H_8O_2BrHgN$ calc. : 46,51; 18,60.

E' solubile in alcool, acido acetico a caldo, in ammoniaca; è insolubile in acqua.

Idrato di 2-monomercurio-p.bromoanilina.

Gr. 5 di 2-acetatomonomercurio-p.bromoanilina furono spappolati in una capsula di porcellana con 25 cc. di una soluzione al 50 % di potassa e dopo aver lasciato digerire per 24 ore furono addizionati di acqua distillata e filtrati. Cristallizzai dall'alcool il composto raccolto sul filtro, ottenendo piccoli cristalli rombici fondenti a 180°. La sostanza seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 51,09; Br 21,15.

per $C_6H_6ONBrHg$ calc. : 51,54; 20,62.

La sostanza è solubile in alcool a caldo e in acido acetico, insolubile in acqua.

Bromuro di 2-monomercurio-p.bromoanilina.

Gr. 4,30 (una molecola) di 2-acetatomonomercurio-p.bromoanilina furono sciolti nella minor quantità possibile di alcool bollente, e poi trattati con una soluzione alcoolica satura all'ebollizione di gr. 1,19 di bromuro di potassio. Per raffreddamento si depositarono dei cristalli minutissimi bianchi che non fondono, ma si scompongono a 194°.

La sostanza seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. °/₀: Hg 44,28; Br 35,50.
per $C_6H_5NHgBr_2$ calc. : 44,34; 35,47.

O.monomercurio-bi-p.bromoanilina.

A gr. 5 di 2 acetatomonomercurio-p.bromoanilina sciolti nella minor quantità possibile di alcool aggiunsi una soluzione alcoolica satura della quantità calcolata di tiosolfato sodico. Dopo qualche tempo si depositarono dei piccoli cristalli bianchi cubici, che si decompongono senza fondere a 220°.

Seccati nel vuoto su acido solforico, dettero all'analisi i seguenti risultati:

trov. °/₀: Hg 36,60; Br 29,60.
per $C_{12}H_{10}N_2Br_2Hg$ calc. : 36,90; 29,52.

Acetilderivato del 2-monoacetatomercurio-p.bromoanilina.

Gr. 6 di 2-acetatomonomercurio-p.bromoanilina furono trattati con anidride acetica in eccesso e si lasciò digerire alla temperatura ambiente per tre giorni. Ottenni una sostanza leggermente gialla, che dopo averla lavata, feci cristallizzare dall'alcool. Ottenni dei cristalli lamellari bianchi lucenti fondenti a 204°.

La sostanza seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. °/₀: Hg 42,03; Br 17,41.
per $C_{10}H_{10}O_3NBrHg$ calc. : 42,37; 16,94.

La sostanza è solubile in alcool a caldo, in acido acetico, insolubile negli altri solventi ordinari.

DETERMINAZIONE DELLA POSIZIONE DEL GRUPPO ACETOMERCURICO.

Gr. 6 dell'acetilderivato sopradescritto furono disciolti a freddo in acido acetico glaciale e quindi trattati colla quantità calcolata (gr. 3) di bromo disciolto in acido acetico glaciale agitando continuamente. Alla soluzione così ottenuta aggiunsi acqua fino a precipitazione completa ed ottenni così una sostanza che non si prestava alla filtrazione e che salai con nitrato sodico agitando fortemente per vario tempo.

Si separò dopo un certo tempo una sostanza di aspetto resinoso, che fatta cristallizzare ripetutamente dall'alcool, lasciò depositare dei cristalli prismatici fondenti a 146°.

Seccata nel vuoto su acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati :

trov. %: Br 54,31.

per $C_8H_7ONBr_2$ calc. : 54,60.

Questa sostanza non è altro che la 2-4.bibromoacetanilide già preparata da Remmer ([13]) e che fonde appunto a 146°.

Alla Signorina Giuseppina Zanetti che mi ha aiutato nell'esecuzione di queste ricerche, porgo i miei ringraziamenti.

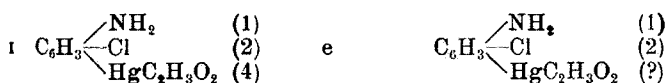
Queste ricerche saranno continuate.

Bologna. Istituto di Chimica Generale della R. Università, Gennaio 1928.

VECCHIOTTI L. — Azione dell'acetato mercurico sopra l'o.bromoanilina.

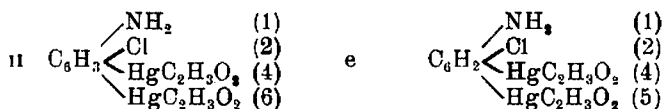
In una Nota precedente ([1]), dimostrai come facendo reagire in soluzione idroalcoolica l'acetato mercurico sopra l'o.cloroanilina in proporzioni stechiometriche differenti, si originino composti mono e bimercuriati differenti, di alcuni dei quali potei stabilire la formula di struttura.

Così ad esempio, ottenni i due seguenti composti monomercuriati (I):

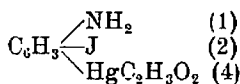
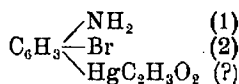
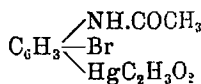
$$\text{I}\quad C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ Cl & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (4) \end{cases} \qquad e \qquad C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ Cl & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases}$$

([13]) Loc. cit.

([1]) *Vecchiotti L.* e *Michetti A.*, questa Gazzetta, 55, p. 372.

e gli altri due bimercuriati rappresentati dalle formule sotto indicate (II):

$$\text{II} \quad C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ Cl & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (4) \\ HgC_2H_3O_2 & (6) \end{cases} \qquad e \qquad C_6H_2\begin{cases} NH_2 & (1) \\ Cl & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (4) \\ HgC_2H_3O_2 & (5) \end{cases}$$

Continuando poi queste ricerche, potei anche stabilire [2] che dalla reazione dell'acetato mercurico con l'o.jodoanilina in soluzione idroalcoolica (una molecola), si origina un sol composto al quale spetta la formula di costituzione (III). Non mi fu però possibile ottenere altri composti mercuriati, mentre era presumibile che il comportamento dell'o.jodoanilina con l'acetato mercurico fosse del tutto analogo a quello della o.cloroanilina.

Per completare lo studio dell'azione dell'acetato mercurico sopra le aniline aventi un alogeno in posizione orto rispetto al gruppo NH_2, ho voluto far reagire l'acetato mercurico in soluzione idroalcoolica sopra l'o.bromoanilina prendendo quantità equimolecolari. Ottenni dopo un riposo di circa 48 ore una sostanza biancastra che purificata convenientemente, dette luogo alla formazione di scagliette bianche fondenti a 152-153°, che all'analisi risultarono costituite da un composto monomercuriato al quale spetta la formula (IV). Per determinare la sua formula di struttura ho operato, come in altri casi analoghi e cioè ho preparato prima l'acetilderivato (fondente a 220-221° (V):

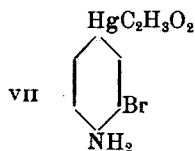
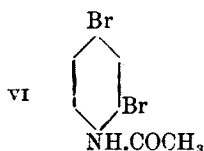
$$C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ J & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (4) \end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ Br & (2) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases} NH.COCH_3 \\ Br \\ HgC_2H_3O_2 \end{cases}$$

III IV V

Ho trattato poi questo composto disciolto in acido acetico glaciale, con la quantità calcolata di bromo ugualmente sciolta in acido acetico aggiungendo al liquido limpido un grande eccesso di acqua e salando con nitrato di potassio, precipitò una sostanza bianca rossastra che, cristallizzata dall'alcool, formò degli aghetti bianchi fondenti a 146°. che all'analisi risultarono essere la dibromoacetanilide preparata da Remmers [3] alla quale spetta la formula di struttura (VI). Risulta adunque che la sostanza mercuriata da me ottenuta non è altro che l'acetato

[2] *Vecchiotti L.* e *Michetti A.*, questa Gazzetta, 56, p. 482. [3] Loc. cit.

mercurio o.bromoanilina nella quale la posizione para rispetto al gruppo aminico è occupata dal gruppo $(HgC_2H_3O_2)'$ (VII):

VI: benzene ring with Br (top), Br (ortho to N), NH.COCH$_3$ (bottom)

VII: benzene ring with $HgC_2H_3O_2$ (top), Br (ortho to N), NH_2 (bottom)

Le acque madri delle quali si separò questo composto, lasciate in riposo per molto tempo dettero origine a dei mammeloncini di colore bianco fondenti a 183-184°.

Data la piccola quantità di questi cristalli non mi è stato possibile studiarli minutamente, nè stabilirne la natura e la formula di struttura Contenendo essi mercurio, è facile che siano formati da un isomero mononomercuriato o da un biacetato mercurio-o.bromoanilina che però non mi è stato possibile preparare facendo reagire in soluzione idroalcoolica una grammimoleeola di o.bromoanilina con due di acetato mercurico, poichè anche in queste condizioni si forma sempre il composto monomercuriato già descritto.

Di questo composto ho preparato i seguenti derivati:

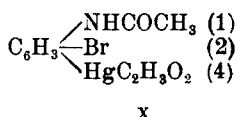
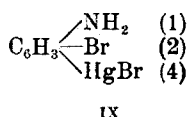
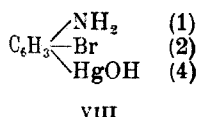
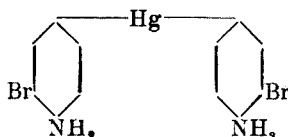
1) *Idrato* (VIII). — Sostanza bianca formata da tavolette fondenti a 253-254°.

2) *Bromuro* (IX). — Sostanza costituita da mammeloncini bianchi fondenti a 213-214°.

3) *Acetilderivato* (X). — Cristalli in forma di ciuffi d'aghi bianchi fondenti a 220-221°.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ Br & (2)\\ HgOH & (4)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ Br & (2)\\ HgBr & (4)\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}NHCOCH_3 & (1)\\ Br & (2)\\ HgC_2H_3O_2 & (4)\end{cases}$$

VIII IX X

4) *Mercurio-bi-o.bromoanilina*: two benzene rings joined by Hg (para to NH_2), each with Br ortho to NH_2

Cristalli in forma di scagliette fondenti a 125°.

Nella seguente tabella ho riunito i composti mercuriati che ho ottenuto dalle aniline ortoalogenate.

Dalla [anello benzenico con Cl e NH_2] ho ottenuto:

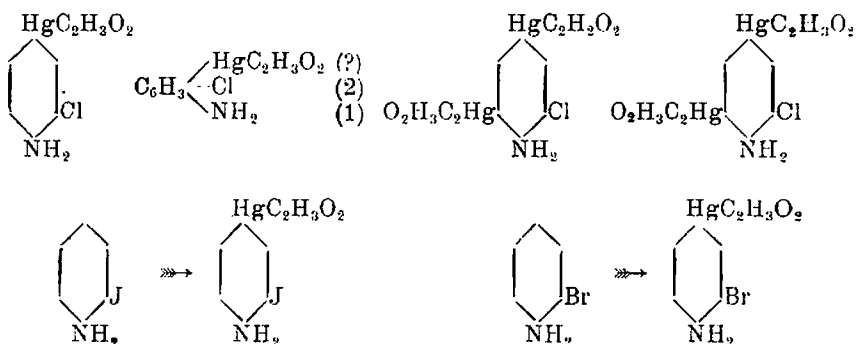
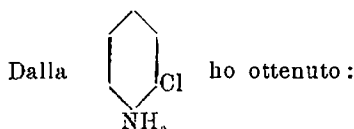
$HgC_2H_3O_2$ — Cl — NH_2

$C_6H_3 \begin{cases} HgC_2H_3O_2 & (?) \\ Cl & (2) \\ NH_2 & (1) \end{cases}$

$HgC_2H_3O_2$ — $O_2H_3C_2Hg$ — Cl — NH_2

$HgC_2H_3O_2$ — $O_2H_3C_2Hg$ — Cl — NH_2

J — NH_2 ⟶ $HgC_2H_3O_2$ — J — NH_2

Br — NH_2 ⟶ $HgC_2H_3O_2$ — Br — NH_2

PARTE SPERIMENTALE.

4-Acetatomercurio-2.bromoanilina.

Ho sciolto gr. 32 (1 mol.) di acetato mercurico in 100 cc. d'acqua e 200 cc. di alcool ed alla soluzione limpida acidificata leggermente con acido acetico ho aggiunto gr. 17 (1 mol.) di o.bromoanilina.

Dopo 48 ore di riposo raccolsi, filtrando alla pompa, un precipitato biancastro, che lavato convenientemente, purificai sospendendolo in acqua e sciogliendolo in ammoniaca dopo aver aggiunto una buona quantità di acetato ammonico. Filtrai, ed al liquido limpido aggiunsi una soluzione di acido acetico fino a neutralizzazione. Si depositò così una sostanza bianca lucente, che ripurificai per tre volte, sottoponendola sempre a questo stesso trattamento. Ottenni alla fine dei cristalli in forma di scagliette fondenti a 152-153°, insolubili in alcool, etere e negli altri comuni solventi organici, sia a caldo che a freddo e così pure nell'acqua.

Seccato nel vuoto su cloruro di calcio dette all'analisi i seguenti risultati:

		Hg	Br
	trov. %:	46,31 ;	18,55.
per $C_8H_8O_2NBrHg$	calc. :	46,51 ;	18,60.

Idrato. — Alcuni grammi (circa 5) di 4.acetatomercurio 2.bromoanilina purissima furono spappolati in una capsula con una soluzione

acquosa di potassa caustica pura al 50 % che, in ultimo, fu aggiunta in eccesso. Dopo due giorni di digestione alla temperatura ambiente, aggiunsi una grande quantità di acqua distillata, filtrai e lavai ripetutamente. La sostanza costituita da tavolette bianche, fonde a 253 254° e seccata nel vuoto su cloruro di calcio dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 51,38.

per $C_6H_6ONBrHg$ calc. : 51,54.

Bromuro. — Ad una soluzione alcoolica satura all'ebollizione di gr. 4,30 di 4.acetatomercurio-2.bromoanilina (1 mol.) aggiunsi una soluzione alcoolica parimenti satura all'ebollizione di gr. 1,03 di bromuro di sodio (1 mol.) e mantenni all'ebollizione per qualche minuto. Ottenni dopo raffreddamento dei cristalli in forma di mammelloncini fondenti a 213-214°.

Seccati nel vuoto su eloruro di calcio dettero all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: 44,17.

per $C_6H_5NBr_2Hg$ calc. : 44,34.

Acetilderivato. — A circa gr. 4 di 4.acetatomercurio-2.bromoanilina aggiunsi anidride acetica in lieve eccesso e lasciai digerire, prima a caldo a bagno maria, per 4 ore e poi alla temperatura ambiente per 2 ore circa.

Ottenni una massa bianca che filtrai e lavai con acqua distillata fino a reazione neutra e seccai infine su soda caustica nel vuoto. Il composto così ottenuto cristallizzato dall'acido acetico glaciale risultò costituito da ciuffi di aghi bianchi fondenti a 220-221°.

All'analisi dette i seguenti risultati:

trov. %: Hg 42,23.

per $C_{10}H_{10}O_3NBrHg$ calc. : 42,37.

4.Mercurio-bi-o-bromoanilina.

Gr. 3 circa di 4.acetatomercurio-2.bromoanilina furono spappolati con una soluzione acquosa di tiosolfato sodico al 50 % che fu poi aggiunta in eccesso. Dopo un riposo di 48 ore si aggiunse acqua distillata e si raccolse il precipitato filtrando alla pompa.

La sostanza bianca ottenuta risultò costituita da scagliette fondenti a 125°.

All'analisi si ottennero, dopo averle seccate nel vuoto su cloruro di calcio i seguenti risultati:

trov. %: 36,80.

per $C_{12}H_{10}N_2Br_2Hg$ calc. : 36,90.

Azione del bromo in presenza di NaBr sull'acetilderivato del 4.acetatomercurio-2.bromoanilina.

Gr. 4 di acetilderivato del 4.acetatomercurio-2.bromoanilina furono disciolti in acido acetico glaciale ed al liquido così ottenuto si aggiunse la quantità calcolata di bromuro di sodio (una molecola per una molecola) sciolto in alcool e di bromo (gr. 2,03) anch'esso disciolto in acido acetico glaciale.

Il precipitato, formatosi per aggiunta di bromuro di sodio, scomparve ed al liquido quasi limpido, tenuto in riposo per 4 ore circa, fu aggiunto una forte quantità di acqua e si salò cun nitrato potassico.

Si separò in questo modo una sostanza biancastra che cristallizzata dall'alcool risultò formata da aghi fondenti a 146°.

Analizzata (dopo essere stata seccata nel vuoto su acido solforico) dette i seguenti numeri:

trov. %: Br 54,50.

per $C_8H_7Br_2ON$ calc. : 54,60.

risultando essere la bibromoacetanilina (1.2.4) già stata preparata da Remmers [4].

Queste ricerche saranno continuate.

Al Dott. Alberto Di Tullio che mi ha aiutato nell'esecuzione di questo lavoro, porgo i più sentiti ringraziamenti.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Gennaio 1928.

[4] Loc. cit.

PIOVANO Vittorio. — Sulla preparazione dei derivati della guanidina partendo dal solfato di S.metilisotiourea.

È noto come la guanidina, se iniettata nell'organismo animale, mostra accanto alla caratteristica tetania, anche un'azione ipoglicemizzante.

Frank [1] e collaboratori, per primi tentarono con successo di dissociare l'azione tossica dall'azione glicemica. Essi fondandosi principalmente sull'esperienze di Walter Stix [2], secondo le quali nella formoltitolazione dell'insulina viene consumato molto idrossido di sodio, dedussero che nell'insulina vi devono essere presenti delle amine libere e prepararono coll'aiuto di Myron Heyn una lunga serie di alchilderivati della guanidina, fra cui trovarono rispondente agli scopi loro prefissosi la decametilendiguanidina che chiamarono syntalina [3].

Però il meccanismo della produzione della ipoglicemia colla syntalina è assai discusso e, a quanto mi risulta, si allontana di molto dall'azione dell'insulina producendo alterazioni nel fegato [4] per cui il suo uso è dalla maggior parte dai medici sconsigliato.

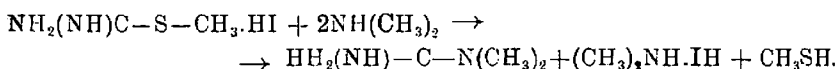
Io ho invece preferito ai gruppi alchilici in catena il ciclo piperazinico, il quale, essendo un costituente riconosciuto delle proteine, è largamente diffuso nell'organismo e quindi non deve produrre azione tossica. Ma intorno a questo mi riservo di riferire altrove. In questa nota parlerò del metodo da me sperimentato per arrivare alla sintesi del gruppo guanidinico, metodo che ebbi modo di riscontrare in numerose e varie esperienze di pratica e facile applicazione e di buoni rendimenti.

Secondo Henry e Wheeler [5] per trattamento di una soluzione acquosa concentrata d'amine primarie o secondarie con alchilalogenuri della tiourea si ha una formazione di derivati della guanidina.

Così, ad es., facendo reagire il jodidrato di metilisotiourea (prodotto d'addizione del joduro di metile con tiurea) con dimetilamina si ottiene dimetilguanidina mentre l'acido jodidrico si fissa colla dimetila-

[1] *Frank, Nothmann, Wagner*, Klinische Wochensch., p. 2100 (1926). [2] *Walter Stix*, Zeit. f. phys. Chem., 146, 143. [3] *Staub H.*, Verhandlungen der Gesell. f. Verdaunngs u. Stoffwech. Krank (1928); [4] *Blatherwick, Melville Sahyun, Elsie Hill*, J. Biol. Chem., 75, 671 (1927). *Stanislaw Hornung*, Compt. Rend. de la Soc. de Biologie, 98, 137 (1927). [5] *Henry e Wheeler*, C. (I), 1467 (1908).

mina, separata la quale, si può precipitare la dimetilguanidina con acido picrico o picrolonico:

$$NH_2(NH)C-S-CH_3.HI + 2NH(CH_3)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow HH_2(NH)-C-N(CH_3)_2+(CH_3)_2NH.IH + CH_3SH.$$

Non sempre però la reazione procede in modo così uniforme, talvolta una parte dell'acido jodidrico si fissa col guanidincomposto per il che si ha una miscela dei due prodotti solidi difficilmente separabili. In secondo luogo per ogni molecola di isotiourea necessitano due molecole d'amina di cui una si lega coll'acido jodidrico. Si capisce quindi perchè gli autori consigliano di adoperare un eccesso dell'amina, affine di fare combinare tutto l'acido jodidrico coll'amina e precipitare in un secondo tempo il guanidincomposto con acido picrico o picrolonico.

Questo metodo fu seguito con piccole modificazioni da M. Schenck (6) e collaboratori nella preparazione di poliderivati della guanidina.

Io ho pensato di utilizzare invece del jodidrato il solfato di S.metilisotiourea che si può ottenere puro, metilando la tiourea con solfato metilico secondo le indicazioni di Arndt (7). Il prodotto è insolubile nell'alcool a freddo, abbastanza solubile nell'acqua specie a caldo.

$$2NH_2-CS-NH_2 + (CH_3)_2SO_4 \rightarrow (NH_2-C[NH]-SCH_3)_2H_2SO_4.$$

Ho preparato quindi una soluzione acquosa concentrata di questa sostanza e l'ho trattata colla corrispondente quantità d'amina operando all'ebollizione e con refrigerante a ricadere. È conveniente riscaldare da principio molto lentamente la miscela raggiungendo l'ebollizione soltanto dopo un'ora o due per evitare il pericolo che l'amina messa a reagire, essendo molto facilmente volatile. vada perduta prima che si sia legata colla isotiourea. Dopo una prolungata ebollizione, quando non si sente più odore di metilmercaptano, si lascia raffreddare e col riposo a freddo o per un'eventuale aggiunta di alcool metilico, si ottiene in bei cristalli il solfato d'alchilguanidina con rendimenti vicini ai teorico (70 per cento circa).

Volendo si può ottenere l'alchilguanidina libera in soluzione, eliminando l'acido solforico colla quantità calcolata d'idrossido di bario e concentrando nel vuoto la soluzione così ottenuta.

(6) *M. Schenck*, Zeitschr. f. physiol., **141**-132, **153**-150. **154**-293, **155**-306.
(7) *Arndt*, Ber., **54**, p. 2236.

La presente reazione credo sia di carattere generale; tutti i composti da me finora presi in esame, aventi un gruppo aminico o iminico libero, e con proprietà basiche, reagirono col solfato di metilisotiourea alla presenza ordinaria nel modo sopra descritto. Mai mi è capitato di riscontrare la presenza di solfato dell'amina adoperata. Questo certo è dovuto al fatto che essendo l'acido solforico assai forte si lega all'aminogruppo della tiourea in modo molto più stabile che non l'acido jodidrico molto debole.

Riassumendo posso quindi concludere che colla presente mia modificazione si hanno i seguenti vantaggi:

1) si ottiene il guanidinderivato direttamente come solfato senza il bisogno di dover separare prodotti secondari di reazione;

2) si ha minor consumo di aminocomposto;

3) si evita di operare in tubo chiuso.

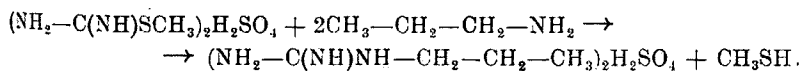
PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione solfato propilguanidina.

Grammi 10 di S.metilpseudotiourea, sciolti nella minor quantità possibile d'acqua, si trattano in pallone munito di refrigerante a ricadere con gr. 4,20 di propilamina pura. Subito si nota odore di metilmercaptano che si svolge gassoso. Per completare la reazione, dopo qualche ora si riscalda dapprima lentamente poi all'ebollizione fino a che non si nota più svolgimento di metilmercaptano.

Lasciando raffreddare si ottengono bei cristalli bianchi di solfato di propilguanidina, che si ricristallizzano per soluzione in acqua e precipitazione con alcool.

La reazione avviene secondo l'equazione:

$$(NH_2-C(NH)SCH_3)_2H_2SO_4 + 2CH_3-CH_2-CH_2-NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_2-C(NH)NH-CH_2-CH_2-CH_3)_2H_2SO_4 + CH_3SH.$$

Il solfato di propilguanidina si presenta in cristalli bianchi a placche solubili in acqua, insolubili in alcool e in etere; a 220° fonde decomponendosi.

Rendimento gr. 9, circa 70 % del teorico.

Coll'analisi del prodotto, accuratamente essiccato in stufa a 100°.

		C	H	N
	trov. %:	32,60;	8,10;	27,88.
per $(C_4H_{11}N_3)_2H_2SO_4$	calc. :	32,00;	8,00;	27,98.

Per caratterizzare meglio questo composto ho preparato: il picrato, il cloroaurato e il cloroplatinato.

A tal fine ho sciolto gr. 4 di solfato di propilguanidina in poca acqua, ho trattato con gr. 5 di ossido di bario sciolto a parte in acqua, aggiungendo questo a piccole porzioni in modo da eliminare tutti i SO_4'' senza che rimangano liberi dei $Ba^{\cdot\cdot}$. La soluzione così ottenuta, liberata per filtrazione dal solfato di bario, mi servì per preparare i seguenti sali:

Picrato di propilguanidina $C_4H_{11}N_3.C_6H_3O_7N_3$. — Cristallizza dall'alcool etilico, si presenta come una polverina di color giallo oro formata da minutissimi aghetti. P. f. 177-178°.

Cloroaurato di propilguanidina $C_4H_{11}N_3.HAuCl_4$. — Dall'alcool concentrato si separa in aghetti color rosso vivo, alquanto alterabili all'aria. P. f. 200° con decomposizione.

trov. %: Au 44,62.
per $C_4H_{11}N_3.HAuCl_4$ calc. : 44,71.

Cloroplatinato di propilguanidina $(C_4H_{11}N_3)_2H_2PtCl_6$. — Si separa lentamente in magnifici prismi piatti allungati di color giallo oro, che fondono con decomposizione a 195°.

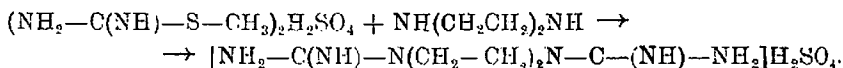
trov. %: Pt 31,72.
per $(C_4H_{11}N_3)_2H_2PtCl_6$ calc. : 31,87.

Preparazione di solfato di piperazindiguanidina

Gr. 10 di metilisotiourea, sciolti nella minor quantità possibile di acqua a caldo, si trattano in pallone munito di refrigerante a ricadere con gr. 3,20 di piperazina pura. Dopo conveniente ebollizione, cessato lo sviluppo di metilmercaptano, si lascia raffreddare.

Cristallizza in placche il solfato di piperazindiguanidina bianco che si ricristallizza e infine si secca in stufa a 110-120°. P. f. 288-290° (carbonizzazione).

L'analisi mi ha dimostrato che la reazione procede secondo lo schema:

$$(NH_2-C(NH)-S-CH_3)_2H_2SO_4 + NH(CH_2CH_2)_2NH \rightarrow$$
$$\rightarrow [NH_2-C(NH)-N(CH_2-CH_2)_2N-C-(NH)-NH_2]H_2SO_4.$$

trov. %: N 30,81; H_2SO_4 37,02.
per $(C_6H_{14}N_6)H_2SO_4$ calc. : 31,33; 36,88.

Gr. 10 di piperazindiguanidina sciolti in poca acqua, li ho trattati con gr. 5,69 di ossido di bario cercando di raggiungere il punto neutro Dalla soluzione così ottenuta ho potuto preparare i seguenti sali:

Picrato di piperazindiguanidina $C_6H_{14}N_6(C_6H_3N_3O_7)_2$. — Aggiungendo alla soluzione concentrata di piperazindiguanidina una soluzione alcoolica d'acido picrico si separa subito in microcristalli color giallo citrino che a 260-270° si decompongono.

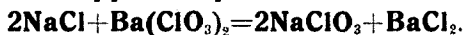
Cloroaurato di piperazindiguanidina $C_6H_{14}N_6(HAuCl_4)_2$. — Si ottiene adoperando una soluzione concentrata di cloruro d'oro leggermente acida per acido cloridrico e si presenta in minutissimi aghi piatti birifrangenti di color giallo verdolino che all'aria imbruniscono alquanto. P. f. 243° con decomposizione.

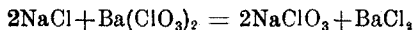
trov. %: Au 46,50.
per $C_6H_{14}N_62HAuCl_4$ calc. : 46,57.

Cloroplatinato di piperazindiguanidina $C_6H_{14}N_6.H_2PtCl_6$. — Precipita allo stesso modo che il cloroaurato ma più rapidamente, in scagliette piatte microcristalline di color giallo citrino con p. f. 265-268° (imbrunimento).

trov. %: Pt 33,74.
per $C_6H_{14}N_6.H_2PtCl_6$ calc. : 33,70.

Roma. — Istituto Nazionale Medico Farmacologico "Serono".

DI CAPUA C. e BERTONI A. — La coppia reciproca: $2NaCl+Ba(ClO_3)_2=2NaClO_3+BaCl_2$.

Le ricerche sulla coppia reciproca:

$$2NaCl+Ba(ClO_3)_2 = 2NaClO_3+BaCl_2$$

si riferiscono alla temperatura di 20°.

Metodi analitici. — Per il dosaggio del residuo Cl' si è adottato il metodo Mohr.

Per il dosaggio del residuo ClO_3' è stato adottato il metodo di Vohlard, previa riduzione con Zn e CH_3COOH.

Il Ba è stato dosato come $BaSO_4$.

Il Na è stato dosato per differenza dopo aver determinato il peso dell'acqua.

Studio della coppia reciproca. — Le solubilità dei quattro sali riportate nella letteratura sono:

NaCl	26,44 (1)	$BaCl_2$	26,3 (3)
$Ba(ClO_3)_2$	25,26 (2)	$NaClO_3$	49,7 (4)

e noi d'accordo con questi valori abbiamo trovato:

NaCl	26,80	$BaCl_2$	26,2
$Ba(ClO_3)_2$	25,16	$NaClO_3$	49,56

Per lo studio della coppia occorre conoscere le isoterme dei sistemi:

$NaClO_3-NaCl-H_2O$ $\qquad$ $BaCl_2-Ba(ClO_3)_2-H_2O$

$NaCl-BaCl_2-H_2O$ $\qquad$ $Ba(ClO_3)_2-NaClO_3-H_2O$

Il primo di essi è stato esattamente studiato da C. Di Capua e il diagramma relativo è riportato nella fig. 1. Le composizioni delle soluzioni sature degli altri tre sistemi a 20° sono riportati nelle tabelle 1, 2, 3.

TABELLA 1

$BaCl_2$	NaCl	H_2O
22,34	0	77,66
21.32	4,03	74,65
20,89	8,00	71,11
18,86	12,00	69,14
18.35	14,56	67,09
18,16	16,50	65.34
15,79	19,53	64,68
10.32	20,32	69,36
8,51	22,01	69,48
4,26	23,51	72,73
0	26,5	73,5

TABELLA 2

$Ba(ClO_3)_2$	$BaCl_2$	H_2O
0	22,34	77,66
5,20	20,55	74.25
8,80	20,46	70.74
12.30	18,77	68,93
16,50	16,63	66.87
18,13	16,67	65,20
21,08	14,50	64,42
23,02	6,56	70.42
23,75	0	76,25

TABELLA 3

$Ba(ClO_3)_2$	$NaClO_3$	H_2O
0	49,7	50,3
1,05	45	53,95
2,73	43,2	54 25
3,30	36,5	60,65
4 73	29.52	65,75
6.13	25,32	68,55
8 05	15.52	74,45
10.29	8,5	81,66
16,91	4,52	78,57
23.75	0,	76,25

(1) *Landolt*, tabelle. (2) *Trautz* and *Auschutz* (Atherton Seldell). (3) *Mulder Eugel*, 1888 Stand 1894 (4) *Landolt*, tabelle.

Con questi valori sono stati costruiti i diagrammi triangolari che seguono.

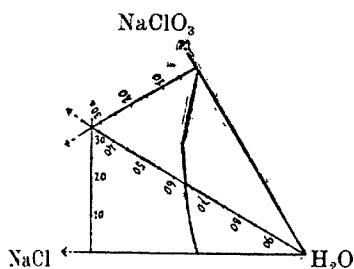
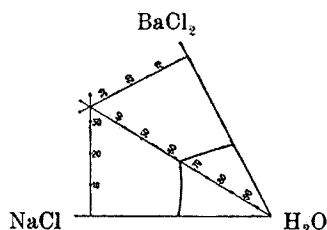
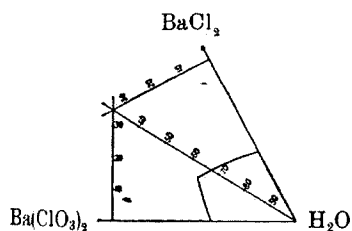
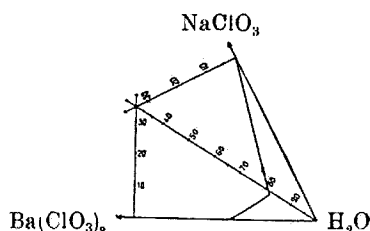



Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

La coppia stabile si può come è noto ricavare dai prodotti di solubilità delle due coppie $NaClO_3$—$BaCl_2$ e $Ba(ClO_3)_2$—NaCl.

Per essi si trova:

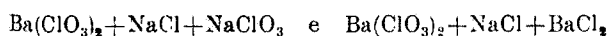
SOLUBILITÀ A 20°.

	Gram. mol. di sale in 1000 H_2O		Gram. mol. di sale in 1000 H_2O
$NaClO_3$ . . .	9,228	$Ba(ClO_3)_2$ . . .	1,068
$BaCl_2$	1,511	NaCl	6,127

Da questi valori si calcola per la prima coppia = 194,4 e per la seconda = 42,86.

La coppia stabile a 20° risulta pertanto essere $Ba(ClO_3)_2$—NaCl.

Le due triadi stabili come corpi di fondo nelle soluzioni quaternarie saranno quindi:

$$Ba(ClO_3)_2 + NaCl + NaClO_3 \quad e \quad Ba(ClO_3)_2 + NaCl + BaCl_2$$

La composizione delle soluzioni sature rispetto alle due triadi è stata stabilità con una serie di tentativi.

Per accertare la presenza dei tre sali come corpi di fondo si sono preparati miscugli di composizione conosciuta, e dopo raggiunto l'equilibrio si è stabilita la composizione delle soluzioni.

Si aveva così modo di ricavare quali sostanze figuravano come corpi di fondo.

Partendo da due miscele con le seguenti composizioni:

a)	gr. 60 $NaClO_3$	gr. 35 NaCl	gr. 20 $Ba(ClO_3)_2$	gr. 100 H_2O
b)	» 35 »	» 20 »	» 40 »	» 100 »

si sono ottenute soluzioni così composte:

	Cl' %	ClO_3' %	Ba·· %	Na· %	H_2N %
a')	8,40	25,04	2.23	8,40	55,93
b')	8,43	25,38	2,34	8,04	55,81

E partendo da due miscele:

c)	gr. 30 $BaCl_2$	gr. 25 $Ba(ClO_3)_2$	gr. 25 NaCl	gr. 100 H_2O
d)	» 30 »	» 15 »	» 35 »	» 100 »

si sono avute soluzioni di composizione:

	Cl' %	ClO_3'	Ba·· %	Na· %	H_2O %
c')	5,12	16,38	15,74	4,54	58,22
d')	5,02	16,18	15,56	4,82	58,42

Da questi risultati si deducono i seguenti valori medi:

1) Per la soluzione in equilibrio con la triade: $Ba(ClO_3)_2$—NaCl—$NaClO_3$:

Composizione % di soluzione					Composizione % di H_2O			
Cl'	ClO_3'	Ba··	Na·	H_2O	Cl'	ClO_3'	Ba··	Na·
8,41	25,21	2,28	8,22	55,87	25,05	45,12	4,08	14,71

2) Per la soluzione in equilibrio con la triade: $Ba(ClO_3)_2$—NaCl—$BaCl_2$ rispettivamente:

5,07	16,2	15,65	4,68	58,32	8,69	27,91	26,83	8,02

Riportando questa resultati in un diagramma quadratico secondo Janecke si ottiene la fig. n. 5 nella quale le composizioni sono espresse in gr. equivalenti.

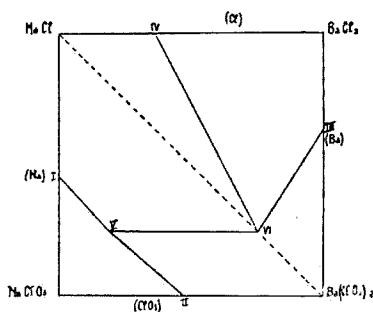



Fig. 5.

Le due soluzioni sature quaternarie sono raccordate con retta alle composizioni delle soluzioni sature dei due sali indicate dai punti I, II, III e IV.

Queste sono dedotte dalle isoterme dei diagrammi triangolari descritti.

Lungo le rette I-V si trovano soluzioni che contengono tre sali e e come corpo di fondo NaCl e $CaClO_3$.

Lungo la retta IV-VI si trovano soluzioni che contengono tre sali e come corpo di fondo NaCl e $CaCl_2$.

Lungo la retta V-VI si trovano come corpi di fondo $BaCl_2$ e $Ba(ClO_3)_2$.

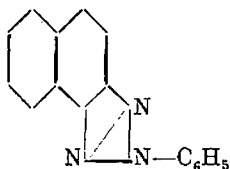
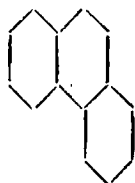
Lungo la retta II-V si trovano come corpi di fondo $NaClO_3$ e $Ba(ClO_3)_2$.

Lungo la retta V-VI è in equilibrio la coppia stabile per la temperatura di 20°.

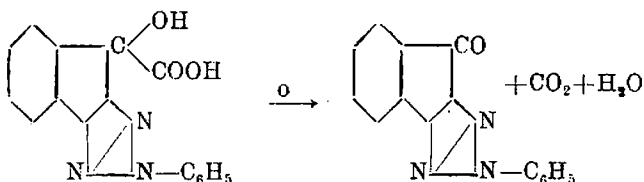
Firenze. — **Laboratorio di chimica inorganica della R. Università.**

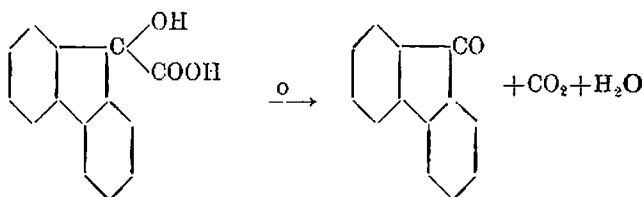
CHARRIER G. — Fenilen-2-N-ariltriazolilenchetoni e fenilen-2-N-feniltriazolilenmetano (Analoghi 1,2,3-triazolici del fluorene e fluorenone).

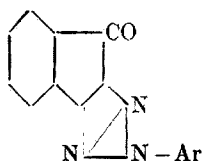
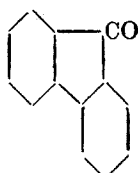
In note precedenti ([1]) ho posto in evidenza la grande analogia esistente tra il fenantrene e il 2-N-fenil-1,2-nafto-1,2,3-triazolo:

N—C_6H_5

e tra i loro rispettivi derivati, specialmente per quanto riguarda il comportamento chimico, facendo anche notare la vicinanza e, in alcuni casi, l'identità davvero singolare esistente tra le costanti fisiche di parecchi derivati fenantrenici e i corrispondenti derivati 2-N-fenil-1,2-nafto 1,2,3 triazolici.

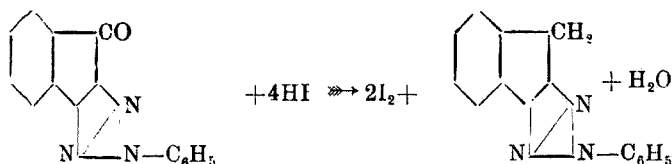
Ho anche previsto ([2]) la possibilità di trasformare per ossidazione l'acido fenilen-2-N-fenil-triazolilenglicolico in chetone e questa reazione descrivo nella nota presente:

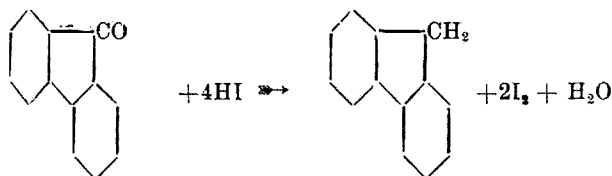
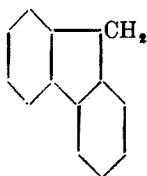
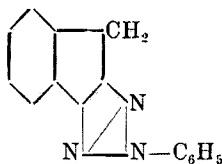
C(OH)COOH ... N—C_6H_5 $\xrightarrow{O}$ CO ... N—C_6H_5 $+ CO_2 + H_2O$

Tale trasformazione è analoga a quella effettuata da Anschütz e Japp ([3]) per l'acido difenilenglicolico od ossifluorencarbossilico:

C(OH)COOH $\xrightarrow{O}$ CO $+ CO_2 + H_2O$

([1]) Questa Gazzetta, 54, 610, 647, 982; 56, 196 (1926); Atti Accad. Lincei, 33, I, 346 (1924). ([2]) Atti Accad. Lincei, 33, I, 349 (1924). ([3]) Ber., 11, 211 (1878).

Il fenilen 2-N-fenil-1,2,3-triazolilenchetone e in generale gli omologhi di questo corpo sono perciò da considerarsi analoghi del fluorenone:

Fenilen-2-N-aril-1,2,3-triazolilenchetoni — **Fluorenone o Difenilenchetone**

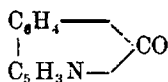
I fenilen-2-N-aril-1,2,3-triazolilenchetoni sono trasformabili per riduzione energica con acido iodidrico e fosforo rosso nel derivato fenilentriazolilenmetanico corrispondente, ad es., il fenilen-2-N-feniltriazolilenchetone in fenilen-2-N-feniltriazolilenmetano:

$$+ 4HI \rightarrow 2I_2 + \quad + H_2O$$

con reazione completamente analoga a quella per cui dal fluorenone (difenilenchetone) si passa al fluorene (difenilenmetano) [1]:

$$+ 4HI \rightarrow \quad + 2I_2 + H_2O$$

È perciò perfettamente giustificato il considerare il fenilen-2-N-fenil-1,2,3-triazolilenmetano come un analogo del fluorene nella serie 1, 2,3-triazolica:

Difenilenmetano, fluorene — **Fenilen-2-N-fenil-1,2,3-triazolilenmetano**

[1] *Graebe*, Ber., 7, 1625 (1874).

Analoghi del fluorenone nella serie piridinica sono i fenilen-piridilenchetoni della formula generale:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \\ \mid \qquad\quad > CO \\ C_5H_3N \diagup \end{array}$$

descritti da vari chimici (5) ottenuti per riscaldamento con ossido di calcio di acidi fenilpiridildicarbossilici.

Colle reazioni comunicate in questa nota consistenti nella trasformazione degli acidi fenilen-2-N-ariltriazolilenglicolici in fenilen-2-N-ariltriazolilenchetoni e in fenilen-2-N-ariltriazolilenmetani risulta così completamente verificato nella serie 1,2 nafto-1,2,3-triazolica il passaggio da un idrocarburo eterociclico azotato analogo del fenantrene ad un altro idrocarburo eterociclico pure azotato e contenente il nucleo pentagonale 1,2,3-triazolico analogo del fluorene. Tale passaggio descritto anche in parte in note precedenti già citate, si può riassumere con gli schemi seguenti:

O → NaOH → →

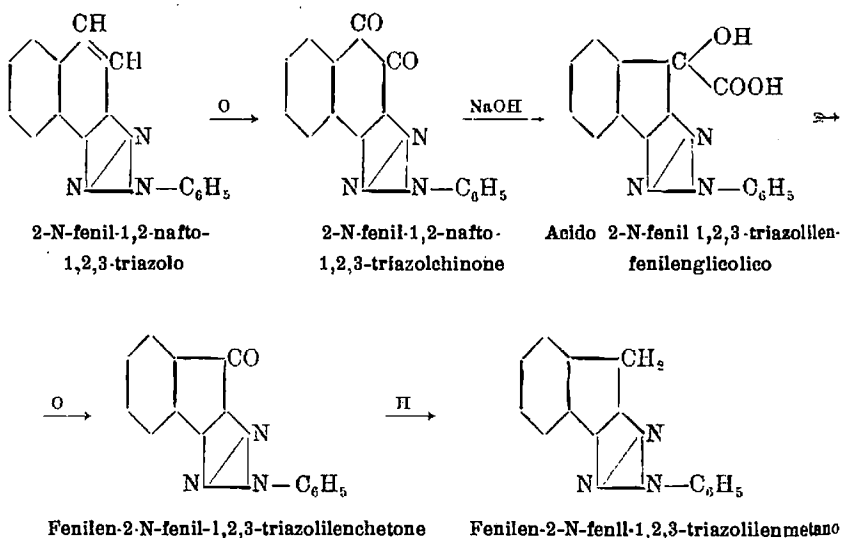
2-N-fenil-1,2-nafto-1,2,3-triazolo

2-N-fenil-1,2-nafto-1,2,3-triazolchinone

Acido 2-N-fenil 1,2,3-triazolilenfenilenglicolico

O → H →

Fenilen-2-N-fenil-1,2,3-triazolilenchetone

Fenilen-2-N-fenil-1,2,3-triazolilenmetano

(5) *Skraup* e *Cobenzl*, Monatsh., **4**, 474 (1883); *Döbner* e *Kuntze*, Ann., **249**, 118, 123 (1888); *Döbner* e *Peters*, Ber., **23**, 1228 (1890); *Errera* e *Casardi*, questa Gazzetta, 35, I, 7, 9 (1904).

I fenilen-2-N-aril-1,2,3-triazolilenchetoni sono sostanze stabili, bene cristallizzate, di color giallo vivace, che sublimano inalterate e che dimostrano la loro funzione chetonica nelle reazioni coll'idrossilammina, colla fenilidrazina e colla semicarbazide.

Ridotti energicamente si trasformano nei corrispondenti derivati del metano, sostituendosi nel carbonile l'ossigeno coll'idrogeno.

PARTE SPERIMENTALE

(In collaborazione con Sala Carlo).

Fenilen-2-N-fenil-1,2,3-triazolilenchetone $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_2N_3(C_6H_5) \end{matrix} \rangle CO$

Aggiungendo ad una soluzione di gr. 22,5 di bicromato potassico e gr. 69 di acido solforico concentrato in 112 cc. di acqua posta in capsula di porcellana e riscaldata verso 80-85°, gr. 10,5 di sale sodico dell'acido fenilen-2-N-feniltriazolilenglicolico ([6]) finamente polverizzato, si manifesta una energica reazione con sviluppo abbondante d'anidride carbonica e si separa una sostanza colorata intensamente in giallo. La reazione si compie con grande rapidità e non occorre scaldare ulteriormente. Lasciato raffreddare il miscuglio della reazione, lo si diluisce abbondantemente con acqua e si ha così il chetone sotto forma di un precipitato giallo citrino, che si raccoglie su filtro a pieghe lavando abbondantemente con acqua, sino a che questa passa incolora. Il ricavo in prodotto greggio è quantitativo. Per la purificazione si cristallizza dall'alcool in cui è discretamente solubile a caldo. Con un paio di cristallizzazioni usando come carbone decolorante della carboraffina si ha l'analogo triazolico del fluorenone a punto di fusione costante. Il fenilen-2-N-feniltriazolilenchetone si separa dall'alcool in magnifici aghi setacei di color giallo citrino fusibili a 158°.

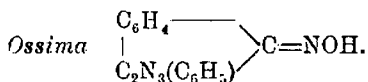
trov. %: N 16,89.

per $C_{15}H_9ON_3$ calc. : 17,00.

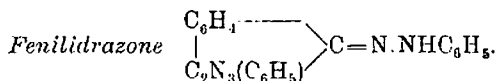
È facilmente solubile nella maggior parte dei solventi organici e per sublimazione si ha in cristalli gialli ben definiti, fusibili pure a 158°.

Dal fenilen-2-N-feniltriazolilenchetone si ottennero i derivati seguenti:

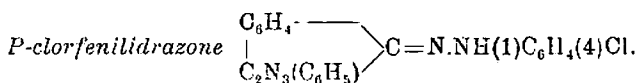
([6]) Questa Gazzetta, 54, 985 (1924).

Ossima $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_2N_3(C_6H_5) \end{matrix} \rangle C{=}NOH.$

Dal chetone in soluzione alcoolica impiegando un leggero eccesso sulla quantità teorica di cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico anidro si ha l'ossima corrispondente, che cristallizza dall'alcool in forma di piccoli cristalli bianchi, fusibili costanti, dopo qualche cristallizzazione, a 223°.

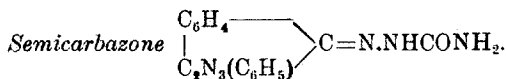
trov. %: N 21,18.
per $C_{15}H_{10}ON_4$ calc. : 21,37.

Fenilidrazone $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_2N_3(C_6H_5) \end{matrix} \rangle C{=}N.NHC_6H_5.$

Facendo bollire su b. m. in soluzione alcoolica quantità equimolecolari di fenilen-2-N-feniltriazolilenchetone e fenilidrazina, si separa a poco a poco un composto cristallizzato, di color giallo, che è il corrispondente fenilidrazone. Dopo ebollizione di tre a quattro ore e raffreddamento, si filtra il composto cristallizzato che si è formato con resa pressocchè quantitativa. Ricristallizzato dall'alcool si ha subito a punto di fusione costante sotto forma di bellissimi aghetti di color giallo-oro, fusibili a 214°.

trov. %: N 20,65.
per $C_{21}H_{15}N_5$ calc. : 20,77.

P-clorfenilidrazone $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_2N_3(C_6H_5) \end{matrix} \rangle C{=}N.NH(1)C_6H_4(4)Cl.$

Sostituendo alla fenilidrazina la p-clorofenilidrazina si ha nelle stesse condizioni precedentemente descritte dal fenilen-2-N-feniltriazolilenchetone il corrispondente p clorofenilidrazone, che cristallizzato ripetutamente dell'acido acetico glaciale forma bellissimi aghi setacei di colore giallo-verdastro, fusibili a 226°.

trov. %: Cl 9,68; N 18,93.
per $C_{21}H_{14}N_5Cl$ calc. : 9,55; 18,84.

Semicarbazone $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_2N_3(C_6H_5) \end{matrix} \Big> C{=}N.NHCONH_2$.

Bollendo a ricadere il fenilen-2-N-feniltriazolilenchetone in soluzione alcoolica colla quantità equimolecolare di cloridrato di semicarbazide e quanto occorre di carbonato sodico anidro, esso si trasforma quantitativamente nel corrispondente carbazone che si ottiene puro per semplice lavaggio con acqua e con alcool bollente. È pochissimo solubile nei comuni solventi organici, si fonde a 309° ed è costituito da una polvere microcristallina di color giallo chiaro. Calcinato non lascia alcun residuo di impurezze inorganiche.

trov. $^0/_0$: N 27,25.
per $C_{15}H_{12}N_6O$ calc. : 27,63.

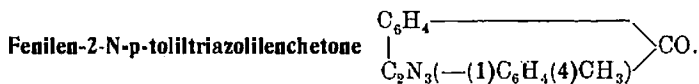
Fenilen-2-N-fenil-1,2,3-triazolilenmetano $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_2N_3(C_6H_5) \end{matrix} \Big> CH_2$.

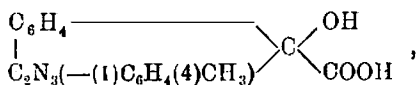
Trattando 2 p. di fenilen-2 N-feniltriazolilenchetone con 1 p. di fosforo rosso e 40 cc. di soluzione di HI al 57 $^0/_0$ circa (D_{15^0} = 1,70) e aggiungendo dopo un paio di ore di ebollizione altri 40 cc. della stessa soluzione di acido iodidrico e prolungando poi ancora l'ebollizione per 3 a 4 ore, si forma nel pallone una massa brunoscura, che bollendo schiumeggia vivamente. Dopo raffreddamento si getta la massa in acqua e si aggiunge ammoniaca sino a reazione fortemente alcalina. Dopo aver lasciato depositare il precipitato, lo si filtra lavando a fondo con acqua. Il prodotto greggio così ottenuto e ben disseccato, viene estratto con acido acetico bollente e la soluzione acetica che ne deriva, dopo filtrazione, precipitata in molta acqua.

Il precipitato formatosi, costituito dal fenilen-2-N-feniltriazolilenmetano greggio, viene cristallizzato dall'alcool sino a punto di fusione costante. Decolorando ogni volta con carboraffina, si ha dopo tre cristallizzazioni perfettamente puro, in forma di fogliette cristalline bianche, fusibili a 128°.

trov. $^0/_0$: C 76,98 ; H 4,95 ; N 17,90.
per $C_{15}H_{11}N_3$ calc. : 77,25 ; 4,72 ; 18,02.

Facilmente solubile nella maggior parte dei solventi organici con leggera fluorescenza azzurra, l'analogo triazolico del fluorene sublima facilmente in cristalli bianchi perfettamente definiti al microscopio, fusibili pure a 128°.

Fenilen-2-N-p-toliltriazolilenchetone $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_2N_3(-(1)C_6H_4(4)CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO.$

Sottoponendo il 2-N-p-tolil-nafto-triazolchinone di p. f. 216-217°, che verrà descritto in una prossima nota, all'azione della soluzione diluita bollente di soda caustica come è stato a suo tempo indicato per il 2-N-fenilnaftotriazolchinone ([7]), si ottiene l'acido fenilen-2-N-p-toliltriazolilenglicolico.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_2N_3(-(1)C_6H_4(4)CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix},$$

non ancora noto, il quale viene isolato sotto forma di una sostanza bianca, cristallina, fusibile a 194° con decomposizione. Il suo sale sodico si fonde decomponendosi a 205°. Ossidato con miscela cromica nelle stesse condizioni precedentemente descritte per il sale sodico dell'acido fenilen-2-N-feniltriazolilenglicolico si trasforma nel chetone corrispondente, il fenilen-2-N-p-toliltriazolilenchetone. Questa sostanza si ottiene ben cristallizzata dall'acido acetico in aghi, di color giallo dorato, fusibili a 196°:

trov. %: N 16,21.

per $C_{16}H_{11}ON_3$ calc. : 16,09.

Il fenilen-2-N-p-toliltriazolilenchetone è molto simile per le proprietà fisiche e il comportamento chimico all'omologo inferiore precedentemente descritto. Come quello si può agevolmente sublimare senza decomporlo. Con fenilidrazina forma il corrispondente fenilidrazone $C_{16}H_{11}N_3 = N.NHC_6H_5$, sostanza che si separa dall'acido acetico in finissimi cristalli fusibili a 207°, e con cloridrato di semicarbazide dà un semicarbazone $C_{16}H_{11}N_3 = N.NHCONH_2$, sostanza di color giallo chiaro fusibile a 228°.

Pavia. — Istituto di Chimica Generale.
Siena. — Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica.

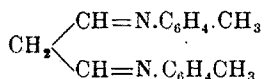
([7]) Questa Gazzetta, 54, 984 (1924).

MAFFEI G. — Sulle chinazoline. - I. Meccanismo di reazione fra la formaldeide e le amine aromatiche para-sostituite in presenza di acidi.

Incaricato dal prof. dott. R. Lepetit di proseguire nello studio delle complessa reazione tra amine aromatiche parasostituite e la formaldeide in soluzione acida, ritenni opportuno di estendere le ricerche sul comportamento in detta reazione della p-nitroanilina.

L'azione della formaldeide in soluzione acida sulla p-fenetidina e sulla p-anisidina, fu studiata per primo da C. Goldschmidt [1] il quale descrive per la p-fenetidina una base i cui sali hanno proprietà anestetiche; con lo stesso trattamento ottiene dalla p-anisidina due basi, che ritiene isomere, di cui una fonde a 122° e l'altra a 170°.

Troeger [2] accenna a basi ottenute dalla p toluidina con metiiale e acido cloridrico e descrive una base, che si presenta in aghi bianchi p. f. 134° della formula: $C_{17}H_{18}N_2$:

$$CH_2\begin{cases}CH=N.C_6H_4.CH_3\\ CH=N.C_6H_4CH_3\end{cases}$$

sostanza che è probabilmente eguale a quella descritta da Lepetit, Maffei e Maimeri, p. f. 137-138° [3].

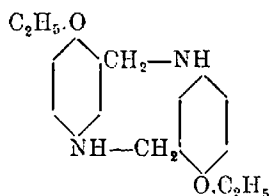
Erdmann [4] in un suo brevetto tratta dell'azione della formaldeide in soluzione acida sulla m-xilidina, p-toluidina e p-cloroanilina; egli ottiene in questo modo prodotti che sono presumibilmente miscugli di parecchie basi formatesi nella reazione.

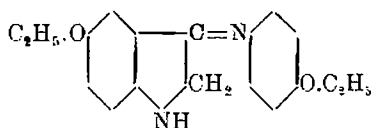
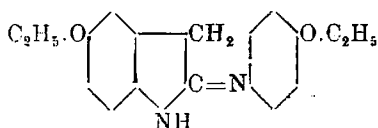
Uno studio su questa reazione è dato pure da Jacob Meyer e Otto Stillich [5] sulla p-nitroanilina.

Lo studio più completo però è dato dai lavori di R. Lepetit e C. Maimeri [6] e più tardi da R. Lepetit, G. Maffei e C. Maimeri [7] nei quali sono accuratamente ed esaurientemente descritti i prodotti che si formano nella reazione con la p-fenetidina, p-anisidina e p-toluidina.

(1) Ch. Z., **21**, 395 (1897). (2) J. pr. [2], **36**, 225 (1887). (3) G. **57**, 862 (1927). (4) D. R. P. Kl., 12, p. N. 122-474. (5) Ber., 35, 739 (1902). (6) Rend. Accad. Lincei, **26**, (5), 558 (1917). (7) Loc. cit.

Nella sua breve nota, C. Goldschmidt (loc. cit.), descrive una sola base ottenuta dalla reazione con la p-fenetidina, che fonde a 140° alla quale attribuisce, secondo l'analisi, la formula brutta $C_{18}H_{22}O_2N_2$ e la formula di costituzione:

$C_2H_5.O$ — CH_2—NH — NH—CH_2 — $O.C_2H_5$

Questa formula di costituzione fu già messa in dubbio da Bischoff Reinfeld [8] e Lepetit e Maimeri (loc. cit.) con accurate analisi, determinarono definitivamente per questa base la formula brutta $C_{18}H_{20}O_2N_2$ Gli autori diedero tra le formule possibili la preferenza alle due seguenti:

$C_2H_5.O$ — CH_2 — $O.C_2H_5$ — C=N — NH $C_2H_5.O$ — C=N — CH_2 — $O.C_2H_5$ — NH

lasciando però impregiudicate altre ipotesi. Alle suddette formole, che implicavano la formazione di un anello e la presenza di un —C = N— gli autori erano arrivati studiando il comportamento chimico della base della p-fenetidina p. f. 140°.

J. Meyer e O. Stillich (loc. cit.) propongono pure delle formule di costituzione per le basi da essi separate, ma prima di considerare queste ultime, ritengo opportuno di esporre il meccanismo di formazione delle basi, che da me furono fino ad ora identificate.

La formazione della base p. f. 140° della p-fenetidina, i cui sali, come si è detto, sono dotati di proprietà anestetiche, mi indusse ad approfondire lo studio sulla costituzione di questo composto, perchè le formole ad esso assegnate non erano soddisfacenti. A tale scopo, ed anche in vista di una possibile generalizzazione della reazione, presi in considerazione amine aromatiche sostituite in posizione para da gruppi negativi e positivi, riscontrando, con piccole variazioni dipendenti dalla natura dei vari gruppi, la formazione di sostanze analoghe.

[8] Ber., 36, 50 (1903).

La reazione che avviene tra le amine aromatiche para sostituite e la formaldeide in soluzione acida è abbastanza complicata ed il meccanismo della formazione delle sostanze individuate può essere spiegato nel modo seguente.

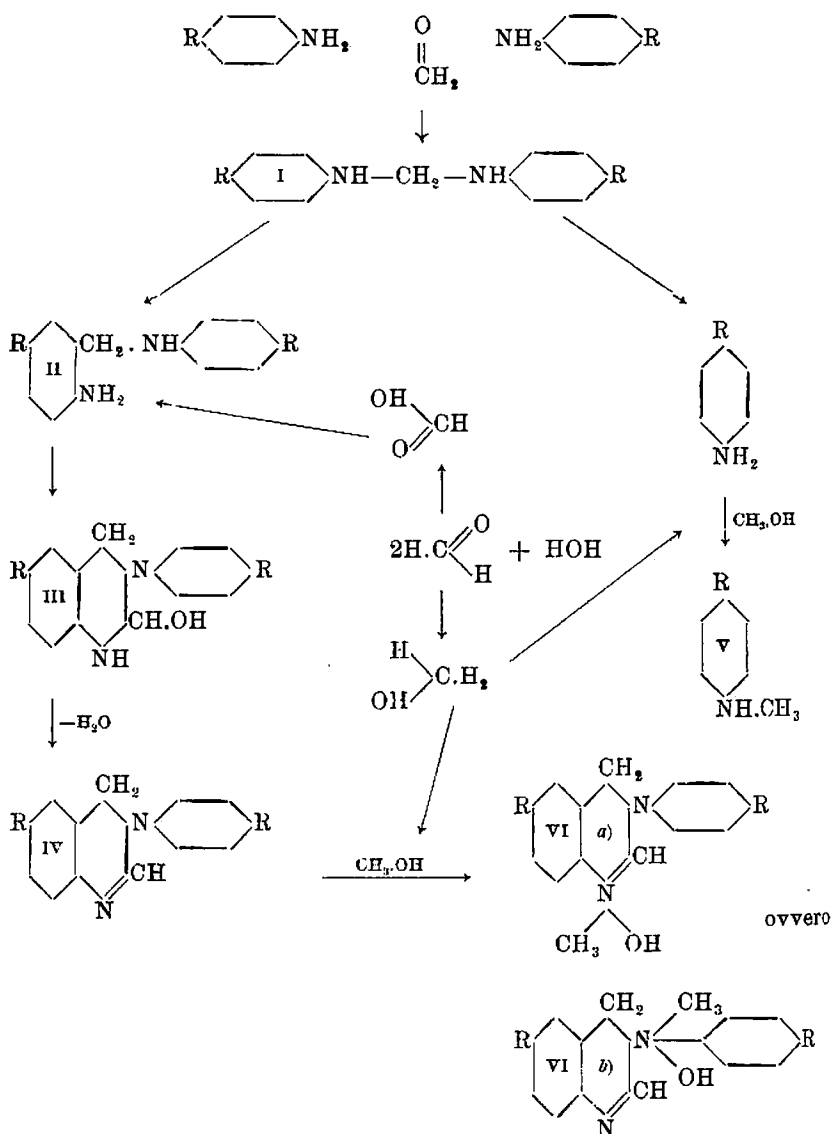
Una molecola di formaldeide reagisce in primo luogo con due molecole dell'amina formando la metilene-di-p-amina I. Questa poi a sua volta, per la presenza di acidi, subisce una trasposizione del tipo delle semidine II.

Sull'orto-amino-benzilfenilamina II, reagisce ora non più la formaldeide stessa, ma i prodotti di mutua reazione tra due molecole di formaldeide, ossidandosi l'una ad acido formico a spese dell'altra, che si riduce ad alcool metilico.

Con l'acido formico si forma il corpo intermedio III che per eliminazione di una molecola d'acqua si trasforma facilmente nella diidrochinazolina IV.

Quest'ultima è metilata con formazione di VI-*a* o VI *b* dall'alcool metilico.

Questo il meccanismo della formazione delle diidrochinazoline. La reazione però è ben lungi dal procedere completamente nel modo suaccennato, relativamente semplice; invero la sua complessità è ben maggiore e la formazione costante del metilderivato V della amina posta in reazione e di una serie di altre sostanze, ne è un indice. Il metilderivato V infatti non si forma per diretta metilazione con formaldeide in soluzione acida della stessa amina posta dapprima in reazione, ma deriva da una metilazione, che avviene contemporaneamente a una scissione del derivato metilen-di-aminico.

Che così avvenga è comprovato dal fatto, che il metilderivato dell'amina p-sostituita si forma, insieme a tutti gli altri prodotti e nella stessa quantità relativa, tanto quando si mescolano sin dall'inizio amina, acido e formaldeide, quanto allorchè si pone in reazione il prodotto metilen-di-aminico, già formato, con formaldeide e acido. La formazione delle altre sostanze, non per anco bene identificate, che pure si formano in quantità ragguardevolissime, potrebbe avere la sua origine in questa reazione parallela alla già descritta.

Ho già accennato più sopra al fatto ehe la reazione fu studiata per gruppi R. negativi e positivi. Con i primi: $—CH_3$, $—OCH_3$ o $—O.C_2H_5$ sono arrivato ad isolare sostanze solo del tipo IV, V e VI ma è da supporre la formazione intermedia dei tipi I, II e III. Con i secondi e precisamente con $R = NO_2$ mi riuscì di isolare anche i tipi II e III.

Questo diverso comportamento dei gruppi positivi in confronto ai negativi è già stato osservato altre volte e per il gruppo positivo può essere caratterizzato da una maggiore lentezza di reazione, che permette la separazione dalle sostanze intermedie.

Questa reazione, già interessante come metodo di facile preparazione di queste chinazoline, lo è ancor maggiormente per la analogia che presenta con le sintesi fitochimiche degli alcaloidi naturali. Gli alcaloidi naturali, infatti, hanno la comune caratteristica di anelli eterociclici e quasi sempre sono accompagnati dai loro derivati metilici, metilazione presumibilmente dovuta alla formaldeide.

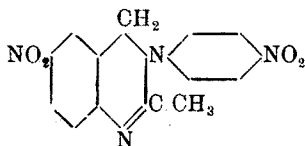
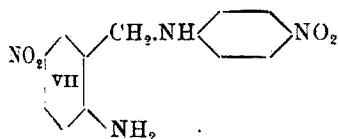
Da quanto è stato esposto, appare come conclusione, che la reazione è generale per le amine sostituite in posizione para e dà sempre come prodotto caratteristico un derivato della chinazolina.

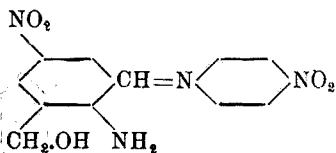
Ciò premesso, passo ad un breve esame delle formole proposte da Jacob Meyer e Otto Stillich (loc. cit.) per le basi derivate dalla p-nitroanilina.

I due autori fanno reagire la p-nitroanilina in un miscuglio d'acido acetico e solforico con formaldeide al 40 %, riscaldando per circa 10 minuti a 60°, versano poi la soluzione in acqua, alcalinizzano con soda caustica in pezzi, raffreddano, ed ottengono un precipitato da cui estraggono una base p. f. 227-228° alla quale assegnano la formula (VII).

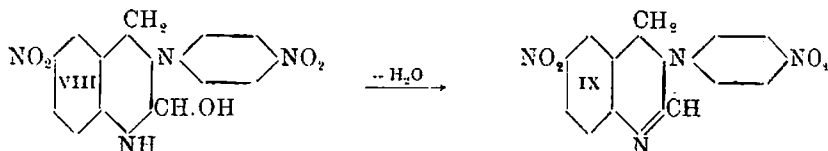
O. Stillich in una pubblicazione posteriore [9] dimostra la costituzione di questa base, facendola reagire con anidride acetica sino a formare per chiusura dell'anello, la diidrochinazolina:

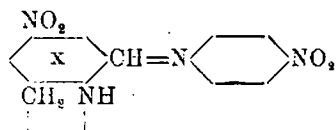
NO_2 — VII — $CH_2.NH$ — C_6H_4 — NO_2; NH_2

NO_2 — CH_2 — N — C_6H_4 — NO_2; $C.CH_3$; N

Se nella preparazione sopradescritta della base VII, dopo il trattamento con la soda in pezzi non si raffredda, si ottiene secondo gli autori, la base p. f. 207-208° con la formola:

NO_2 — C_6H — $CH=N$ — C_6H_4 — NO_2; $CH_2.OH$; NH_2

(9) Ber., 36, 3115 (1903)

La formazione di un corpo con questa formola di costituzione non si accorda più con l'esposto meccanismo della reazione. A questa sostanza si deve invece assegnare la costituzione VIII e a dimostrare

CH_2 NO_2 VIII N NO_2 CH.OH NH $\xrightarrow{-H_2O}$ CH_2 NO_2 IX N NO_2 CH N

l'esattezza di questo asserto, basta condensare la base VII con acido formico per chiudere l'anello, come si vedrà nella parte sperimentale. Ne segue che, per eliminazione di una molecola di acqua si ottiene la diidrochinazolina IX, che si è dimostrata identica alla sostanza per la quale Meyer e Stillich proposero la formula X.

NO_2 X CH=N NO_2 CH_2 NH

Farò notare che nella chiusura dell'anello con acido formico per la preparazione analoga delle chinazoline dalla p-toluidina e p-fenetidina, non riuscii ad arrestare la reazione alle 2-ossitetraidrochinazolina, ma si forma invece direttamente la diidrochinazolina per eliminazione di una molecola di acqua.

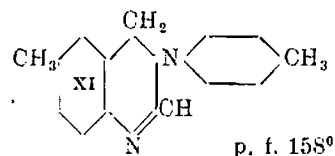
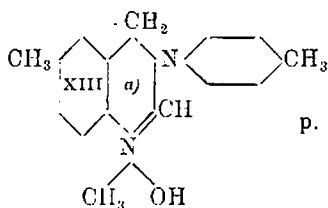
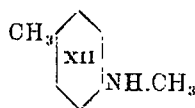
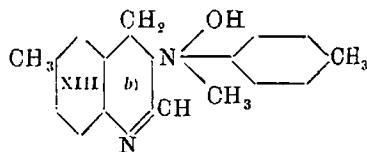
Dalla p toluidina, dove R = CH_3, sono da aspettarsi secondo le premesse fatte, sostanze dei tipi IV, V e VI alle quali si devono assegnare le seguenti formole:

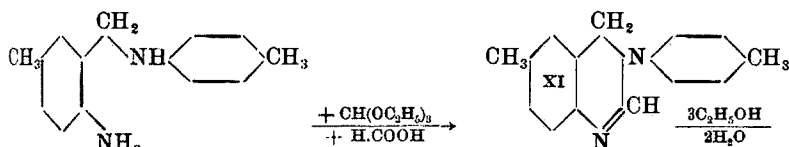
CH_2 CH_3 XI N CH_3 CH N p. f. 158°

CH_3 XII $NH.CH_3$

CH_2 CH_3 XIII a) N CH_3 CH N CH_3 OH

ovvero p. f. = 97-98°

CH_2 OH CH_3 XIII b) N CH_3 CH CH_3 N

Queste sostanze furono già descritte e individuate negli studi precedenti da Lepetit, Maffei e Maimeri (loc. cit.) e la costituzione di XI è dimostrata confrontando questa base p. f. 158° con la base ottenuta secondo R. von Walter e R. Bamberg ([10]) e precisamente facendo reagire sull'o-amido-m-xilile-p-toluidina l'acido formico o l'etere etilico dell'acido formico secondo lo schema :

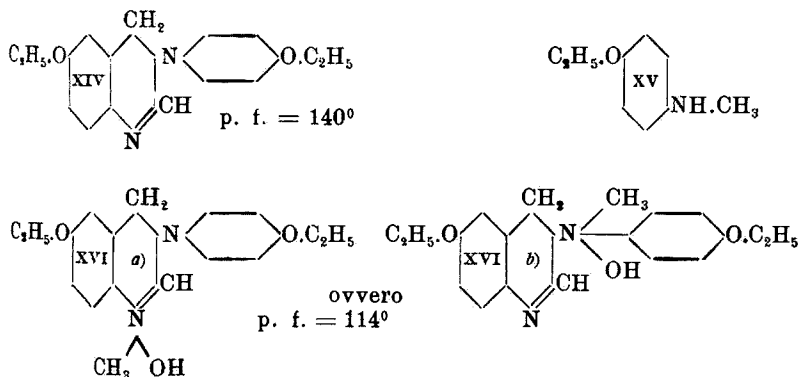
$$CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \xrightarrow[+ \; H.COOH]{+ \; CH(OC_2H_5)_3} \text{XI} \quad \frac{3C_2H_5OH}{2H_2O}$$

La base così ottenuta p. f. 158° è identica a quella estratta dal miscuglio di reazione, aggiungo che a migliore identificazione furono confrontati pure i picrati che risultarono eguali.

Metilando questa diidrochinazolina XI, si ottiene, come già fu osservato da Lepetit, Maffei e Maimeri (loc. cit.) una base p. f. 97-98° alla quale spetterà di conseguenza la formula XIII-*a* ovvero XIII-*b*.

Con la p-fenetidina, dove $R = OC_2H_5$ osservo un analogo decorso di reazione con formazione dei tipi IV, V e VI. Le tre formule di costituzione derivanti, sono le seguenti :

XIV (C_2H_5O, CH_2, N, $O.C_2H_5$, CH, N) p. f. = 140°

XV ($C_2H_5.O$, $NH.CH_3$)

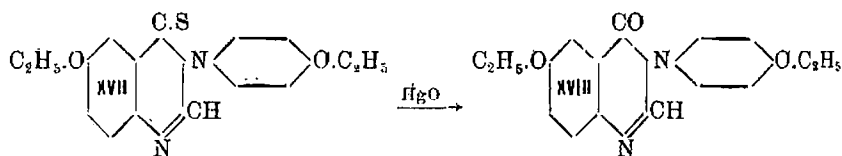
XVI *a*) ($C_2H_5.O$, CH_2, N, $O.C_2H_5$, CH, N, CH_3 OH) ovvero XVI *b*) ($C_2H_5.O$, CH_2, CH_3, N, OH, $O.C_2H_5$, CH, N) p. f. = 114°

La sintesi completa della 6-etossi-3-(4-etossifenile)-3-4-diidrochinazolina XIV p. f. 140° formerà materia per una prossima comunicazione.

([10]) J. pr. (2), 73. 209 (1906).

La formazione della monometile-p-fenetidina XV fu già dimostrato antecedentemente da Lepetit, Maffei e Maimeri (loc. cit.) e fu anche detto che la base p. f. 114° è un derivato metilico della base p. f. 140° a cui, per conseguenza, si deve assegnare la formula XVI-*a* ovvero XVI-*b*; analogamente vanno formulati i derivati etilico e allilico già descritti e studiati.

Per ossidazione della base XIV, p. f. 140° si ottiene un composto della formula $C_{18}H_{18}O_3N_2$ p. f. 210° al quale va assegnata la costituzione XVIII.

R. Lepetit ([11]) ottenne riscaldando a 150-160° l'etossifenilamidometansolfonato di fenetidina, una sostanza gialla $C_{18}H_{18}N_2O_2S$ p. f. 192-193°, alla quale si deve assegnare la formola XVII, perchè sostituendo allo zolfo l'ossigeno per mezzo dell'ossido di mercurio, secondo M. Busch ([12]) ottenni la stessa base di ossidazione XVIII p. f. 210° sopramenzionata:

C.S | $C_2H_5.O$ | XVII | N | $O.C_2H_5$ | CH | N —HgO→ CO | $C_2H_5.O$ | XVIII | N | $O.C_2H_5$ | CH | N

PARTE SPERIMENTALE.

6-nitro-2-ossi-3-[4-nitrofenile]-1,2,3,4-tetraidrochinazolina VIII.

Si riscaldano in tubo chiuso 6 gr. di 5-nitro-2-amido-benzil-p-nitroanilina VII p. f. 227-228° con 40 cc. di acido formico assoluto per un'ora a 140° agitando. Il contenuto del tubo, liquido giallo chiaro, si versa in 200 cc. di acqua, si forma così un precipitato oleoso denso, che si filtra e dal filtrato si precipita con ammoniaca una sostanza amorfa, pure gialla, che asciugata e polverizzata finemente si digerisce e si lava con acetone. Il prodotto cristallizzato da alcool dà dei cristalli che fondono, decomponendosi, a 207-208°, VIII.

trov. %: N 17,93.
per $C_{14}H_{12}O_5N_4$ calc. : 17,72.

([10]) Rend. Accad. Lincei, 26 (5), 129 (1917). ([12]) J. pr. (2), 51, 113 (1895).

Questa sostanza, confrontata con la base preparata secondo Meyer e Stillich (loc. cit.) si dimostrò eguale nei caratteri fisici, e precisamente: solubilità, forma cristallina, punto di fusione delle due sostanze mescolate e nei caratteri del suo derivato acetilico.

Derivato mono-acetilico della base VIII.

Si prepara condensando VIII con anidride acetica secondo le indicazioni dei suddetti autori (Meyer e Stillich). La sostanza ottenuta si dimostrò di nuovo perfettamente eguale p. f. 223-225°.

trov. %: C 53,75; H 4,21.

per $C_{16}H_{14}O_6N_4$ calc. : 53,63; 3,91.

6-nitro-3-[4-nitrofenile]-3,4-diidrochinazolina IX.

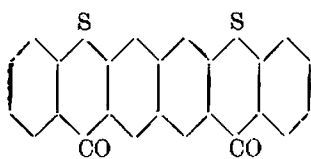
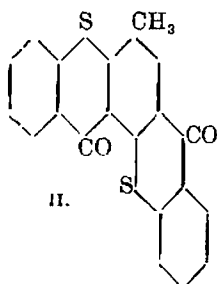
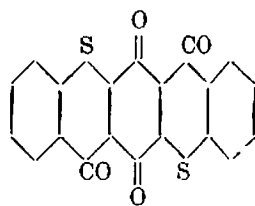
La diidrochinazolina IX p. f. 243-246° ottenuta per trattamento di VIII con acido acetico glaciale, confrontata con la base preparata col metodo di Meyer e Stillich, è pure essa identica.

Ringrazio il prof. dott. Roberto Lepetit per l'incarico assegnatomi e per l'interesse con il quale ha sempre seguito questo mio studio.

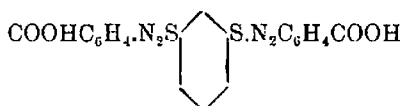
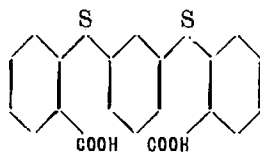
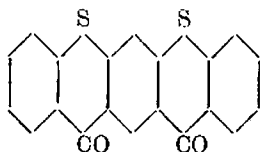
Milano. — Laboratorio Lepetit Farmaceutici. Gennaio 1928.

FINZI C. — Il ditioxantone lineare.

Davis e Smiles ([1]) mediante la loro bella sintesi del tioxantone e dei suoi derivati, poterono ottenere per azione dell'acido solforico concentrato sull'acido tiosalicilico e naftalina, oltre il naftotioxantone, anche il naftoditioxantone I; per il benzolo e derivati non fu invece osservata la formazione di bistioxantoni. Più tardi Ullmann e Glenck ([2]) disidratando con acido solforico il prodotto di condensazione del 4-metiltioxantone con acido tiosalicilico, ottennero il metil ditioxantone non lineare II, e recentemente dall'acido chinonditiosalicilico fu ottenuto ([3]) il chinonditioxantone non simmetrico III:

([1]) Chem. Zentr., 4, 1227 (1910). ([2]) Ber., 49, 2503 (1916). ([3]) *Scharwin* e *Lukin*, Chem. Zentr., 2, 1147 (1927).

I. II. III.

Seguendo l'antica preparazione del tioxantone di Ziegler ([4]) e di Graebe e Schultess ([5]), e partendo dal m-ditiofenolo che già mi aveva permesso la formazione lineare di catene solforate simmetriche ([6]), ho potuto ottenere il ditioxantone lineare VI. La sintesi seguita consiste nel fare agire il diazoderivato dell'acido antranilico, sulla soluzione alcalina del m-ditiofenolo: si svolge azoto e acidificando la soluzione precipita l'acido m-fenilenditiodibenzoico V. Se invece il ditiofenolo si fa reagire sul diazoderivato in modo che la massa resti nettamente acida, si forma l'acido m-fenilenditio-o diazobenzoico IV:

$COOHC_6H_4.N_2S-C_6H_4-S.N_2C_6H_4COOH$

IV. V.

VI.

La formazione di tiodiazoeteri per azione dei diazoderivati sui tiofenoli, fu osservata per primo da Graebe e Schultess ([7]) e poi studiata largamente da Hantzsch e Freese ([8]). Questi tiodiazoeteri, sostanze ab-

([4]) **Ber.**, **23**, 2471 (1890). ([5]) Ann., **263**, 1. ([6]) Questa Gazzetta, **55**, 859 (1925) **56**, 539 (1926). ([7]) Loc. cit. ([8]) Ber., **28**, 3237 (1895).

bastanza stabili, ma che già all'ordinaria temperatura mandano odore di mercaptano, riscaldati in soluzione alcalina, si decompongono svolgendo azoto, e così anche l'acido fenilenditiodiazobenzoico si decompone facilmente appena messo a contatto con una soluzione di idrato sodico, nell'acido fenilenditiosalicilico V mentre sviluppa azoto.

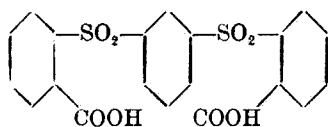
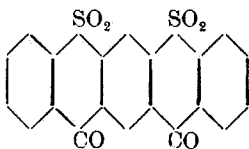
Come si nota dalla formula di costituzione dell'acido V, la posizione dei carbossili rende possibile la formazione di due nuclei simmetrici solforati esatomici, per eliminazione di acqua tra gli ossidrili carbossilici e gli idrogeni nucleari del tiofenolo. Questa disidratazione si ottiene per azione dell'acido solforico concentrato a caldo, e così si arriva al ditioxantone VI.

La formazione dei due nuclei tioxantonici non si ottiene invece partendo dal solfone VII dell'acido m-fenilenditiodibenzoico. Questo composto che si può facilmente preparare per ossidazione del corrispondente acido mediante acqua ossigenata concentrata, trattato con acido solforico concentrato anche a temperature elevate, non forma il nucleo eterociclico solforato, ma per diluizione della soluzione solforica si riottiene in gran parte inalterato: se l'azione dell'acido solforico viene prolungata, una sensibile parte del prodotto resta anche dopo diluizione nella soluzione probabilmente come acido solfonico.

Il ditioxantone è assai resistente all'azione dei vari ossidanti: l'acqua ossigenata concentrata, il permanganato, il bicromato potassico, lasciano il prodotto inalterato. Si può invece ossidare col persolfato di potassio in presenza di acido solforico, formando il corrispondente disolfone VIII:

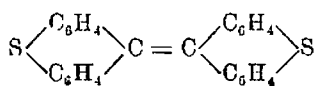
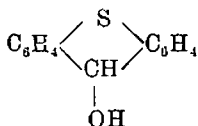
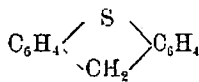
SO_2 SO_2 COOH COOH

VII.

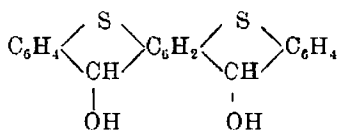
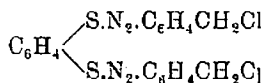
SO_2 SO_2 CO CO

VIII.

Il tioxantone sottoposto a riduzione subisce trasformazioni nel gruppo carbonilico per dare diversi prodotti in relazione al metodo di riduzione adottato: e così ridotto con polvere di zinco in ambiente acido (9), forma il ditioxantilene IX, con polvere di zinco in ambiente alcalino (10) forma il tioxantidrolo X, e con acido iodidrico in presenza di fosforo rosso (11) forma il tioxantene XI:

(9) Ber., 42, 1136 (1909). (10) Ber., 34, 3311 (1901); Ber., 42, 1135 (1909).
(11) Ann., 263, 12.

$$S\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle C = C\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle S \qquad C_6H_4\langle{S \atop CH(OH)}\rangle C_6H_4 \qquad C_6H_4\langle{S \atop CH_2}\rangle C_6H_4$$

IX. X. XI.

Anche il ditioxantone può dare vari prodotti di riduzione: i composti che si ottengono non sono di facile purificazione per essere portati all'analisi: qui descrivo il ditioxantidrolo XII, e cioè l'alcool secondario che si ottiene riducendo il ditioxantone in sospensione alcalina con polvere di zinco.

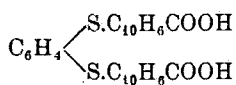
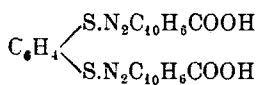
Ho provato pure lo possibilità di ottenere il ditioxantene. oltre che per riduzione del ditioxantone con acido iodidrico in presenza di fosforo rosso, anche facendo agire il diazoderivato del cloruro dell'o-aminobenzile sulla tioresorcina, per poi operare la chiusura del nucleo nel prodotto di reazione: ma in questa reazione non si nota alcun svolgimento gassoso perchè anche operando in soluzione fortemente alcalina, precipita subito un prodotto giallo che rappresenta il tiodiazoetere corrispondente XIII:

$$C_6H_4\langle{S \atop CH(OH)}\rangle C_6H_2\langle{S \atop CH(OH)}\rangle C_6H_4 \qquad C_6H_4\langle{S.N_2.C_6H_4CH_2Cl \atop S.N_2.C_6H_4CH_2Cl}$$

XII. XIII.

Questo composto, come anche quello ottenuto impiegando il diazoderivato dell'alcool o-aminobenzilico, è assai stabile e anche bollito a lungo in sospensione alcalina non si decompone secondo la normale reazione.

Ho cercato di estendere il procedimento che ho adottato per la preparazione del ditioxantone lineare, anche alla preparazione dei naftoditioxantoni che si possono ottenere dai tre acidi o-aminonaftoici. Però le prove che ho eseguito con l'acido 2-3-aminonaftoico hanno dimostrato che le difficoltà già incontrate per la purificazione dei prodotti, vanno in questo caso aumentando: l'acido m-fenilenditio-o-dinaftoico XIV che si forma per azione della soluzione alcalina del ditiofenolo sulla soluzione del diazo dell'acido 2-3 aminonaftoico, è sempre accompagnato da forti quantità di prodotti colorati secondari, la cui formazione non

si riesce ad evitare e dai quali non si riesce a separarlo. Compiendo la reazione in ambiente acido si separa anche in questo caso il corrispondente tiodiazoetere XV:

$$C_6H_4\begin{cases}S.C_{10}H_6COOH\\S.C_{10}H_6COOH\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}S.N_2C_{10}H_6COOH\\S.N_2C_{10}H_6COOH\end{cases}$$

XIV. XV.

che riscaldato con soluzione di soda caustica, svolge azoto per formare l'acido fenilendionatoico, il quale però anche così ottenuto è sempre accompagnato da grandi quantità di prodotti secondari che non ne permettono una sufficiènte purificazione.

PARTE SPERIMENTALE.

Acido m fenilenditio o-dibenzoico (Form. V).

Gr. 4 di tioresorcina (1 mol.), vengono disciolti in una soluzione acquosa di gr. 9 di soda caustica. Si opera a parte la diazotazione dell'acido antranilico usando gr. 7,32 di questo acido (2 mol.) sciolti in gr. 17 di acido cloridrico concentrato e diluito opportunamente con acqua, e gr. 4 di nitrito sodico. La diazosoluzione viene versata lentamente e agitando di continuo nella soluzione alcalina del ditiofenolo riscaldata verso i 40°: la miscela si colora rapidamente in rosso arancio mentre si ha forte sviluppo d'azoto. Quando tutto è stato aggiunto si lascia in riposo per qualche tempo e quindi si riscalda alquanto a b, m. fino a completo sviluppo dell'azoto. La soluzione ottenuta si filtra se occorre e si acidifica con acido cloridrico: precipita cosi l'acido m-fenilenditiosalicilico come sostanza gialliccia, grumosa che dopo breve riposo si filtra alla pompa e si lava abbondantemente con acqua.

Il prodotto si purifica facendolo cristallizzare dall'acido acetico o dall'alcool bollente da cui si separa come sostanza lievemente colorata in carnicino che fonde a 270°.

trov. %: C 62,45 - 62,34 ; H 3,81 - 3,74.

per $C_{20}H_{14}O_4S_2$ calc. : 62,82 ; 3,66.

Ossidato in soluzione acetica con acqua ossigenata l'acido m-fenilen-ditiodibenzoico si trasforma nel corrispondente solfone.

Ditioxantone (Form. VI).

Il prodotto si ottiene disidratando l'acido m-fenilenditio-o-dibenzoico con acido solforico concentrato a caldo, usando per ogni grammo di sostanza circa 10 cc. di H_2SO_4. Si riscalda da prima l'acido solforico a 100° e poi vi si aggiunge a piccole porzioni l'acido fenilenditiodibenzoico ben macinato: la sostanza si discioglie facilmente formando una soluzione intensamente colorata in rosso-arancio cupo: si continua il riscaldamento per circa due ore, e dopo raffreddamento della massa, si versa in acqua e ghiaccio.

Precipita così il ditioxantone come sostanza giallo-arancio che si raccoglie su filtro e si lava accuratamente con soluzione di carbonato di sodio o di ammoniaca e poi ancora con acqua per eliminare completamente l'acido solforico. Il prodotto grezzo si fa essicare su piatto poroso: esso si dimostra praticamente insolubile nella maggior parte dei comuni solventi organici: si riesce a purificarlo cristallizzandolo dalla piridina bollente, o meglio da notevoli quantità di cloroformio in cui è alquanto solubile. Così ottenuto si presenta come sostanza di color giallo chiaro p. f. 316°.

Alla combustione completa il prodotto è assai resistente: l'analisi diede questi risultati:

trov. %: C 68,82; H 3,16; S 18,27.

per $C_{20}H_{10}O_2S_2$ calc. : 69,36; 2,89; 18,50.

Il ditioxantone è assai resistente agli agenti d'ossidazione: sospeso in acido acetico glaciale e bollito anche a lungo con acqua ossigenata concentrata o con bicromato di potassio, si riottiene quasi totalmente inalterato. L'ossidazione a solfone si può ottenere per azione del persolfato potassico sulla soluzione solforica del ditioxantone.

Acido m-fenilendisolfon-o-dibenzoico (Form. VII).

Gr. 2 di acido m-fenilenditiodibenzoico finemente macinati vengono sospesi in 20 cm. di acido acetico glaciale e bollente, e quindi addizionati di un eccesso d'acqua ossigenata al 30 %, mantenendo la miscela all'ebollizione. In breve tempo tutto il prodotto passa in soluzione: scacciando una parte del solvente e diluendo poi con acqua, si separa

il prodotto di ossidazione come sostanza bianca, cristallizzata, la quale si purifica dall'acqua bollente, da cui cristallizza in aghi e ciuffi di lunghi aghi bianchi p. f. 201°: è pure solubile in alcool:

trov. %: C 53,56, H 3,22

per $C_{20}H_{14}O_8S_2$ calc. : 53,81; 3,14.

Trattando con acido solforico concentrato e riscaldando la soluzione anche fino a 200°, non avviene alcuna disidratazione; diluendo la soluzione solforica si riottiene la maggior parte del prodotto inalterato.

Dibenzofenondisolfone (Form. VIII).

L'ossidazione del ditioxantone si compie con persolfato potassico secondo le indicazioni di Ullmann e Glenck ([12]). Gr. 1 di ditioxantone si scioglie in 12 cc. di acido solforico concentrato e la soluzione rosso-cupo che così si ottiene si diluisce con poche gocce di acqua fino ad ottenere un lievissimo intorbidamento del liquido: quindi agitando di continuo si aggiungono a piccole porzioni gr. 4 di persolfato potassico finemente macinati. Il colore rosso-cupo della soluzione si schiarisce sensibilmente e dopo qualche ora di riposo il liquido è colorato in giallo-chiaro; versando la soluzione in acqua ghiacciata precipita il disolfone come sostanza lievemente gialliccia che raccolta e lavata con acqua si fa essicare su piatto poroso. Il prodotto è pochissimo solubile nei comuni solventi organici; dalla piridina bollente si separa cristallizzato in piccoli aghi: è preferibile purificarlo facendolo cristallizzare dal nitrobenzolo da cui si separa in ciuffi di piccoli aghi giallicci che immersi in bagno bollente cominciano a decomporsi annerendo verso i 300°, per fondere a 305°:

trov. %: C 58,07; H 2,75.

per $C_{20}H_{10}O_6S_2$ calc. : 58,53; 2,44.

Ditioxantidrolo (Form. XII).

La riduzione del ditioxantone ad alcool secondario venne compiuta con l'analogo procedimento già adottato da Werner (loc. cit.) e descritto da Mayer (loc. cit.) per la preparazione del tioxantidrolo.

([12]) Ber., 49, 2509 (1916).

Si sciolgono gr. 30 di potassio metallico in 300 cmc. di alcool etilico e all'alcoolato si aggiungono gr. 3 di ditioxantone accuratamente polverizzati. Si mantiene la massa all'ebollizione sul b. m. a ricaderè e si aggiungono nel corso di 2 ore a piccole porzioni, circa gr. 40 di polvere di zinco. Il liquido assume rapidamente un color rosso-vinoso e poi violetto come le soluzioni di permanganato; continuando nell'aggiunta dello zinco il color violetto si attenua per passare al giallo verdastro. Dopo varie ore di riscaldamento il colore della massa è nettamente verdastro; si filtra allora il liquido caldo, si diluisce con acqua si ricupera per distillazione una parte dell'alcool e si acidifica con un eccesso di acido cloridrico. Precipita così il prodotto di riduzione come sostanza lievemente colorata in nocciola, che raccolta alla pompa e ben lavata con acqua si lascia asciugare su piatto poroso. Anche questo prodotto non è di facile purificazione: una prima purificazione si ottiene sciogliendolo in benzolo bollente e precipitando la soluzione benzolica con etere di petrolio: il prodotto così ottenuto si lava con acido acetico bollente e lo si fa cristallizzare dallo xilolo bollente: così ottenuto fonde a 224° con spumeggiamento.

trov. %: C 68,12; H 4,26.
per $C_{20}H_{14}O_2S_2$ calc. : 68,57; 4,00.

Il prodotto si presenta come sostanza lievemente colorata in giallliccio; è assai solubile in cloroformio, è pure solubile in acetone, benzolo, toluolo, xilolo bollenti. In alcool e in acido acetico è poco solubile. Si scioglie in acido solforico e in acido nitrico concentrati, con colorazione rosso-amaranto.

Diazotioeteri della tioresorcina.

Acido m-fenilenditio-o-diazobenzoico (Form. IV).

La preparazione è perfettamente analoga a quella dell'acido m-fenilenditiosalicilico; occorre soltanto che l'acido cloridrico usato nella diazotazione dell'acido antranilico sia in notevole eccesso sulla soda caustica usata nella preparazione nel tiofenato; versando la soluzione del diazoderivato nella soluzione alcalina del tiofenolo, precipita immediatamente un prodotto giallo, mentre non si nota alcun svolgimento gassoso. Dopo breve riposo si raccoglie e si lava accuratamente il prodotto, il quale non si può purificare perchè è insolubile in quasi tuti i sol-

venti; si discioglie in cloroformio, ma dalla soluzione non si separa cristallizzato. Trattato con soluzione alcalina si decompone rapidamente svolgendo azoto e trasformandosi nell'acido fenilenditiosalicilico mescolato però ad abbondanti quantità di prodotti secondari peciosi; la stessa decomposizione subisce trattando il diazotioderivato con alcool bollente.

Una determinazione di azoto diede:

trov. %: N 12,16.
per $C_{20}H_{14}O_4N_4S_2$ calc. : 12,78.

Alcool m-fenilenditio-o-diazobenzilico $C_6H_4\begin{matrix} \diagup SN_2C_6H_4CH_2OH \\ \diagdown SN_2C_6H_4CH_2OH \end{matrix}$

Questo prodotto si ottiene operando non soltanto in ambiente acido ma, all'opposto degli altri tiodiazoeteri, si forma anche operando in ambiente alcalino.

Versando il diazoderivato dell'alcool ortoaminobenzilico (2 mol.) nella soluzione alcalina del meta-ditiofenato sodico, precipita immediamente il tiodiazoetere sotto forma di composto giallo.

Il prodotto, che appena formato odora sempre un po' di ditioresorcina, è però assai stabile poichè anche per prolungata ebollizione in ambiente alcalino non si decompone nè svolge azoto.

Anch'esso è insolubile in quasi tutti i solventi organici; in cloroformio si discioglie quasi completamente ma per raffreddamento si separa come sostanza peciosa.

Fu determinato l'azoto nella sostanza grezza ottenuta dalla preparazione;

trov. %: N 12,27.
per $C_{20}H_{18}O_2N_4S_2$ calc. : 12,67.

Acido m-fenilen (ditio-2-3 diazonaftoico) (Form. XV).

Questo composto si forma eseguendo la reazione in ambiente acido.

Gr. 2,63 di acido 2-3 aminonaftoico viene sciolto in una soluzione acquosa contenente un grammo di Na_2CO_3 e riprecipitato poi, per aggiunta di 10 gr. di HCl conc.

Si diazota poi con $NaNO_2$ e alla soluzione del diazo così formato si aggiunge una soluzione acquosa di un grammo di tioresorcina in un grammo di soda caustica.

Si nota, anche operando a freddo, un lieve sviluppo di azoto mentre precipita il tiodiazoetere sotto forma di composto giallo.

Esso è alquanto solubile nei comuni solventi organici, trattato con le soluzioni alcaline si decompone svolgendo azoto:

trov. %: N 9,86.

per $C_{28}H_{18}O_4N_4S_2$ calc. : 10,40.

Parma. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1928 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

PARRAVANO N. e MALQUORI G. — La riduzione dei solfuri metallici con carbone.

Esistono in natura molti minerali solforati che vengono adoperati come materie prime per l'estrazione di metalli.

Questa si fa con complicati processi, i quali molte volte hanno per base un arrostimento seguito da riduzione con carbone del prodotto ossidato formatosi.

Vien fatto pertanto di domandarsi per quale ragione ai solfuri non viene applicata la stessa reazione di riduzione con carbone alla quale si ricorre nel caso degli ossidi, per i quali essa si può così formulare:

$$2MeO + C = 2Me + CO_2 \qquad \text{I.}$$

Nel caso dei solfuri si avrebbe:

$$2MeS + C = 2Me + CS_2 \qquad \text{II.}$$

Si è voluto perciò stabilire un raffronto fra le possibilità che le due reazioni hanno di compiersi, e ciò allo scopo di definire quando e in che limiti la (II) è effettuabile.

In quel che segue sono esposte alcune considerazioni teoriche sulla reazione (II), e sono indicati i metodi seguiti in una serie di ricerche che intorno ad essa siamo venuti eseguendo.

La reazione può essere considerata da un punto di vista statico e da uno cinetico, ed entrambi naturalmente entrano in giuoco nel determinarne la realizzabilità pratica.

Il punto di vista cinetico è più complesso, e a definirlo bisogna tener conto di fattori che sfuggono in gran parte al nostro controllo. Ci limiteremo pertanto a considerare la reazione dal punto di vista statico.

* * *

La riducibilità di un solfuro a mezzo del carbone dipende dalla tensione di CS_2 della (II). Se si confronta perciò a una certa temperatura una serie di solfuri, si deve trovare che la riducibilità è tanto più facile quanto più elevata è la pressione di equilibrio.

Volendo quindi graduare i solfuri nel senso in cui cresce la riducibilità con carbone occorre conoscere le pressioni di equilibrio.

Queste potrebbero essere determinate sperimentalmente, e vedremo come abbiamo operato in qualche caso per stabilirle, ma possono anche essere calcolate.

Vediamo a che modo.

Il solfuro di carbonio a temperature elevate è dissociato parzialmente in C e S_2 (se si immagina di lavorare a temperature fra 700° e 1700° alle quali non è da prendersi in considerazione la dissociazione delle molecole S_2). Perciò se si riscalda un miscuglio di solfuro e carbone, nell'atmosfera gasosa sussisteranno CS_2, S_2 e fra essi — per l'equilibrio $CS_2 \rightleftarrows C + S_2$ — esisterà il rapporto:

$$\text{III.} \quad \frac{P_{S_2}}{P_{CS_2}} = \alpha, \text{ dal quale si ricava } P_{CS_2} = \frac{P_{S_2}}{\alpha} \quad \text{IV.}$$

Siccome nell'ambiente di reazione è presente un solfuro metallico, la P_{S_2} della (IV) è eguale alla tensione di solfo di esso solfuro, e pertanto per il calcolo di P_{CS_2} si vede che occorre conoscere le tensioni di solfo dei solfuri e la costante di dissociazione del solfuro di carbonio.

Questa è stata determinata (¹), per modo che basta stabilire P_{S_2} per calcolare P_{CS_2}.

Come si può fare a stabilire P_{S_2}?

In diversi modi:

1. Si può ricorrere alla misura diretta. Si tratta di esperienze lunghe e delicate, tanto che misure dirette di P_{S_2} si conoscono solo per la pirite e la covellite (²). Noi pure ne abbiamo eseguite per MoS_3 (³) e Ag_2S (⁴) con un metodo che indicheremo più avanti. Più comode però sono le determinazioni indirette.

2. Si può eseguire la determinazione indiretta ricavando P_{S_2} dallo studio degli equilibri di riduzione dei solfuri mediante idrogeno.

Le reazioni $MeS + H_2 = Me + H_2S$ portano a uno stato di equilibrio caratterizzato dalla costanza del rapporto:

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = \beta \quad \text{V.}$$

a temperatura costante.

(¹) *Koref*, Z. anorg. allgem. Chem., 66, 73 (1910). (²) *Preuner* e *Brökmoller*, Z. phys. Chem., 81, 151 (1913); *Allen* e *Lombard*, Am. Journ. Science, [4], 43, 175 (1917). (³) *N. Parravano* e *G. Malquori*, Rend. Accad. Lincei, [6], 7, 20 (1928). (⁴) *N. Parravano* e *G. Malquori*, Rend. Accad. Lincei, [6], 7, 20 (1928).

D'altra parte, per la reazione $2H_2S = 2H_2 + S_2$, nell'atmosfera gasosa vale:

$$\text{VI.} \quad \frac{P^2_{H_2} \cdot P_{S_2}}{P^2_{H_2S}} = \gamma \quad \text{e quindi} \quad P_{S_2} = \gamma \frac{P^2_{H_2S}}{P^2_{H_2}} = \gamma \beta^2$$

Cioè, determinando il rapporto $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$ (5) e conoscendo, come si conosce, γ (6), si possono ricavare le P_{S_2}.

3. Infine le P_{S_2} si possono anche calcolare con la equazione:

$$\log P_{S_2} = -\frac{Q}{4.571\ T} + \Sigma n.\ 1.75 \log T + \Sigma n.C \qquad \text{VII.}$$

quando si conosca Q per le reazioni $2MeS = 2Me + S_2$ vapore.

* * *

Esaminando la (IV), $P_{CS_2} = \frac{P_{S_2}}{\alpha}$, si vede che P_{CS_2} è tanto più grande quanto più elevato è P_{S_2}: cioè in una serie di solfuri la riducibilità con carbone è tanto più facile quanto maggiore è la tensione di solfo del solfuro. E se si determinano i rapporti $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$, la graduatoria di riducibilità si potrà stabilire in base ai valori di esso: la riducibilità infatti sarà tanto più facile quanto più elevato è il valore del rapporto, quanto più alta cioè è la proporzione di H_2S nell'atmosfera gasosa.

* * *

I valori $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$ si conoscono per numerosi solfuri, ed essi hanno permesso di formulare la scala seguente di riducibilità (dal più riducibile al meno): Ag_2S, PbS, NiS, FeS, Cu_2S, MnS.

(5) Vedi: *Jellinek*, Z. anorg. allgem. Chem., 142, 1 (1925). (6) *Preuner* e *Schupp*, Z. phys. Chem., 68, 157 (1909).

Questo risultato è stato controllato con l'esperienza determinando le temperature alle quali si osserva inizio di formazione di CS_2 mediante soluzione eterea di trietilfosfina [7], e si è trovato:

per Ag_2S	970°	per FeS	1200°
» PbS	1100°	» Cu_2S	1300°

in perfetto accordo con la serie sopra dedotta.

Non si è sperimentato con gli altri solfuri a temperature più elevate perchè l'attacco dei recipienti da parte dello zolfo avrebbe fatto perdere ogni attendibilità ai valori che si fossero ottenuti.

* * *

Facciamo ora il raffronto fra la riducibilità con carbone di un ossido e quella di un solfuro.

La riducibilità di un ossido sarà tanto maggiore quanto più elevata è la P_{CO_2} della (I). Ora la P_{CO_2} si può esprimere in funzione della tensione di ossigeno dell'ossido metallico e delle costanti delle due reazioni:

$$2CO_2 = 2CO + O_2 \qquad CO_2 + C = 2CO$$

Per queste si ha:

$$\frac{P^2_{CO} \cdot P_{O_2}}{P^2_{CO_2}} = \delta \qquad \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} = \varepsilon$$

da cui:

$$\varepsilon \frac{P_{O_2}}{P_{CO_2}} = \eta \qquad P_{CO_2} = P_{O_2} \frac{\varepsilon}{\eta}$$

E cioè anche qui P_{CO_2}, e quindi la riducibilità degli ossidi, cresce con la tensione di ossigeno, come succede con i solfuri.

(7) I solfuri di piombo e rame sono stati ottenuti per precipitazione. I primi due sono stati seccati in corrente di azoto; il terzo, mescolato a zolfo, è stato arroventato in corrente di idrogeno fino a costanza di peso. Il solfuro di ferro è stato preparato da ferro puro e zolfo in ambiente di idrogeno.

Come riducente si è impiegata grafite Acheson trattata prima con acido fluoridrico, poi con acido cloridrico e infine arroventata a lungo nel vuoto.

* * *

Confrontiamo ora le P_{S_2} e le P_{O_2} per una serie di solfuri e di ossidi corrispondenti, a una temperatura qualunque, ad esempio 600°:

	log P_{S_2}		log P_{O_2}		log P_{S_2}		log P_{O_2}
Bi_2S_3	— 3,66	Bi_2O_3	— 26 673	WS_2	— 10,453	WO_2	— 24,993
Ag_2S	— 7,82	Ag_2O	+ 4,438	MoS_2	— 11,963	MoO_2	— 27,843
PbS	— 9,22	PbO	— 18,123	FeS	— 12,25	FeO	— 24,645
SnS	— 9,45	SnO	— 27,843	Cu_2S	— 14,24	Cu_2O	— 13,613
NiS	— 10,30	NiO	— 20,623	MnS	— 19,62	MnO	— 37,573

Tranne che per Ag e Cu, per tutti gli altri metalli le tensioni degli ossidi sono notevolmente più basse di quelle dei solfuri: il legame

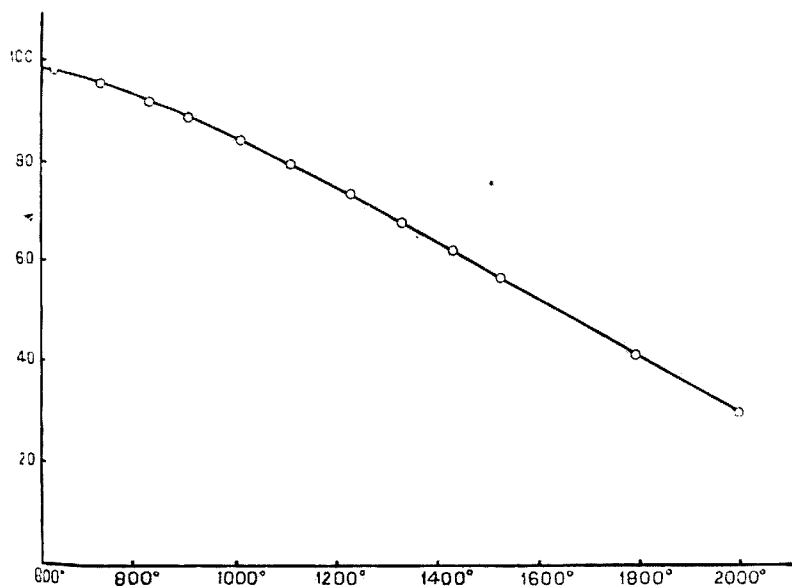



Fig. 1.

solfo-metallo è in questi casi più debole di quello ossigeno-metallo. In alcuni degli esempi citati è stata infatti provata con successo la desolforazione completa nel vuoto per semplice dissociazione termica: così

nel caso del solfuro di ferro, come è stato provato da Allen e Crenshaw [8], e del bisolfuro di molibdeno come è stato dimostrato da noi stessi (a 1400°-1500° e con una pressione di solo qualche millimetro di mercurio).

Questo però non significa che l'azione riducente del carbone debba esercitarsi più facilmente sui solfuri anzichè sugli ossidi.

Altre cause influenzano la reazione. In primo luogo P_{CS_2} e P_{CO_2} dipendono, oltre che da P_{S_2} e da P_{O_2} anche dalle costanti di dissociazione di CS_2 (α) e di CO_2 (ε) che sono notevolmente diverse. La curva della fig. 1 riproduce infatti la percentuale di CS_2 non decomposta alle varie temperature. Costruirne una simile per la CO_2 non è possibile dati i valori enormemente bassi che si hanno per essa: basterà pertanto ricordare che a 1500°, mentre il grado di dissociazione di CS_2 è del 42 %, quello della CO_2 è solo $0,36 \cdot 10^{-10}$.

Questa differenza enorme nei gradi di dissociazione di CS_2 e CO_2 fa sì che, malgrado le P_{S_2} siano notevolmente più elevate delle P_{O_2}, le P_{CS_2} siano notevolmente più basse delle P_{CO_2}. Per dare una idea di queste differenze, riportiamo i valori che si possono calcolare per FeS-FeO, MnS-MnO a 1500° supponendo che a queste temperature siano applicabili le formule sopra dedotte:

	log P_{CS_2}		log P_{CO_2}
FeS . .	— 1,294	FeO . .	+4,95
MnS . .	— 4,923	MnO . .	— 1,38

La posizione degli ossidi rispetto ai solfuri risulta così perfettamente invertita: e sotto l'azione combinata del calore e del carbone gli ossidi debbono mostrarsi più facilmente riducibili dei solfuri.

Questo spostamento è anche favorito da altre circostanze. Infatti i valori di P_{S_2} e P_{O_2} sopra riportati si riferiscono alle fasi pure; ma essi vengono notevolmente alterati, e precisamente abbassati, se nel processo di riduzione si originano miscele liquide o solide con i prodotti della reazione.

Ora i solfuri sono in genere meno refrattari degli ossidi e si mescolano più frequentemente degli ossidi ai metalli liquidi; non è perciò da meravigliare se il rapido decrescere dell'affinità fra carbonio e solfo

[8] Sill. Am. Journ. Sc., [4], **33**, 169 (1912).

con l'aumentare della temperatura, e l'abbassamento delle tensioni prodotto dalla formazione di soluzioni solide o liquide, ostacolino la reazione di riduzione dei solfuri con carbone rendendola più difficile di quella di riduzione degli ossidi.

* * *

La curva che dà la proporzione di CS_2 in equilibrio con S_2 alle diverse temperature (fig. 1) permette di stabilire quale proporzione di solfo viene eliminata per la presenza del carbone e quale invece per effetto della tensione di dissociazione del solfuro: lo zolfo asportato corrisponde infatti al grado di dissociazione del CS_2, e solo il complemento a 100 della percentuale dissociata rappresenta la proporzione eliminata dal carbone.

Così se si scalda a 1500° un miscuglio di solfuro di ferro e carbone in uno spazio, ad esempio, della capacità di un litro, si può — sempre accettando la validità delle formule sopra dedotte — calcolare che gr. 0,022 di solfo passano dal solfuro nell'atmosfera gasosa e di essi il 41 % sotto forma di vapore di solfo e solo il 59 % sotto forma di CS_2. Nel caso degli ossidi invece praticamente la totalità dell'ossigeno viene asportata dal carbone.

Rispetto ai solfuri l'azione riducente del carbone si annulla praticamente verso i 2000°, per modo che a queste temperature la desolforazione diventa possibile solo per quei solfuri che raggiungono la tensione di una atmosfera. Così succede per FeS, il quale può essere desolforato completamente per riscaldamento al di sopra di 2000° ([9]).

Il solfuro di manganese invece, il quale ha una tensione notevolmente minore di quello di ferro, non può essere ridotto con carbone neppure al forno ad arco ([10]), e quando viene scaldato nel vuoto volatilizza già a 1375° e si condensa sciogliendo grafite ([11]).

* * *

Come si è visto, le grandezze necessarie per svolgere le considerazioni di sopra sono: le tensioni di solfo dei solfuri e le pressioni di equilibrio di CS_2.

([9]) *Lewis Thompson Wright*, brevetto tedesco n. 322.286; Jahresber. Chem. Technol., **1**, 208 (1921). ([10]) *Mourlot*, Ann. Chim. Phys., [7], **17**, 510 (1899). ([11]) *Picon*, Bulletin, [4], **41-42**, 189 (1927).

Indicheremo sommariamente i metodi da noi adoperati per eseguire le misure.

Per la misura diretta delle Ps_2 abbiamo osservato a che temperatura la tensione del vapore emesso da un solfuro fa equilibrio a quella dello zolfo tenuto a una temperatura fissa. Il solfuro viene messo in un tubo di vetro Pyrex, o di quarzo trasparente, chiuso a una estremità (fig. 2), si fa il vuoto e si chiude alla lampada. Si introduce il tutto in un forno orizzontale in maniera che l'estremità col solfuro venga a trovarsi al centro e l'altro estremo sporga per una diecina di centimetri al di fuori del forno. Il tratto sporgente viene adattato entro un pallone contenente una sostanza pura in ebollizione. Un termometro col bulbo sull'estremità del tubo permette di leggere la temperatura esatta alla quale questo viene portato.

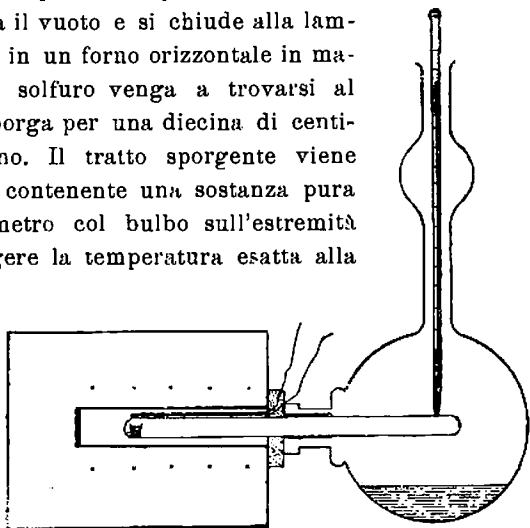



Fig. 2.

Se ora si fa bollire la sostanza contenuta nel pallone e si riscalda gradatamente il forno, a un certo momento si vedrà comparire una rugiada di goccioline di zolfo nella parte più fredda del tubo: il solfuro, alla temperatura segnata dalla pinza termoelettrica, avrà allora la tensione che lo zolfo liquido possiede alla temperatura indicata dal termometro.

Abbassando la temperatura del forno di qualche grado — possono bastare anche solo 5° — il vapore di zolfo viene riassorbito e le goccioline della rugiada scompaiono, se la emissione di vapore da parte del solfuro è reversibile.

Determinando le due temperature di comparsa e di scomparsa della rugiada di zolfo si può arrivare a stabilire la temperatura corrispondente a una determinata tensione con un errore massimo di $\pm 2^{\circ},5$.

Per controllare il metodo abbiamo misurato le tensioni del solfuro rameico alle temperature di ebollizione: della naftalina (217°), della chinolina (237°) e dell'acido benzoico (240°).

A queste temperature, le tensioni dello zolfo liquido, quali si dedu-

cono per interpolazione dai valori sperimentali di Ruff e Graf [12] e di Matthies [13], sono rispettivamente mm. 4; 7,5; 11,8.

Per avere formazione di rugiada di zolfo dal solfuro rameico, noi abbiamo trovato che occorreva scaldare questo alle temperature di 423°,5; 431,°5; 439°,5.

Le stesse pressioni sono state trovate da Allen e Lombard alle temperature di 417°; 427°,5; 437°,5.

Considerando che si tratta di due metodi approssimati la concordanza fra i valori nostri e quelli di Allen e Lombard deve ritenersi buona.

Per i solfuri MoS_3 e Ag_2S abbiamo trovato i valori seguenti:

MoS_3		Ag_2S	
t	p (mm. Hg)	t	p (mm. Hg)
355°	4,0	1015°	4
390°	28,8	1050°	7,5
418°	178,6		

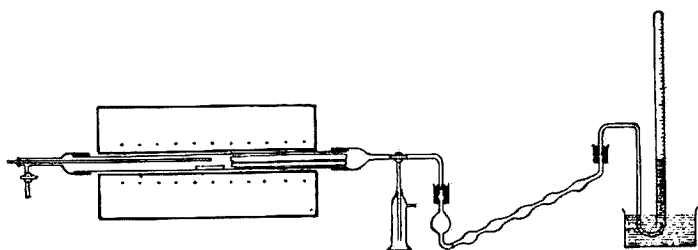



Fig. 3.

Per la misura indiretta delle P_{S_2} ci si è serviti di un metodo analogo a quello adoperato da Jellinek [14].

Si faceva passare una corrente di idrogeno a velocità nota e costante, sopra il solfuro contenuto in una navicella posta al centro di un tubo di porcellana riscaldato (fig. 3). Si formava così un miscuglio di acido solfidrico e idrogeno nel quale si dosava il primo assorbendolo con KOH $^{N}/_{5}$ e dosandolo volumetricamente, e si misurava direttamente il volume del secondo raccogliendolo su bagno di acqua.

La velocità della corrente gasosa era misurata da un velocimetro a tubo capillare interposto tra l'apparecchio di produzione dell'idrogeno e la camera di reazione.

[12] Ber., 40, 4199 (1907). [13] Phys. Zeit., 7, 305 (1906). [14] Loco citato.

Si determinava a ogni temperatura il rapporto $\frac{V_{H_2}}{V_{H_2S}} = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}$ con diverse velocità di corrente gasosa, e per estrapolazione grafica si ricavava il valore limite del rapporto.

Ecco due serie di valori di P_{S_3} così ricavati:

MoS_2		WS_2	
t°	log PS_3	t°	log PS_2
805°	— 7,620	795°	— 6,938
910°	— 6,463	895°	— 5.611
1005°	— 5,453	985°	— 4,603
1100°	— 4,629	1065°	— 4,642

Più complicata è la misura diretta della pressione di equilibrio di CS_2. Per eseguirla occorre misurare P_{S_2} e determinare il valore del rapporto $\frac{P_{S_2}}{P_{CS_2}}$ nell'atmosfera sovrastante al miscuglio di reazione di solfuro e carbone.

Per stabilire il valore del rapporto si faceva passare a velocità costante e molto piccola (150 cm^3. all'ora) una corrente di azoto attra-

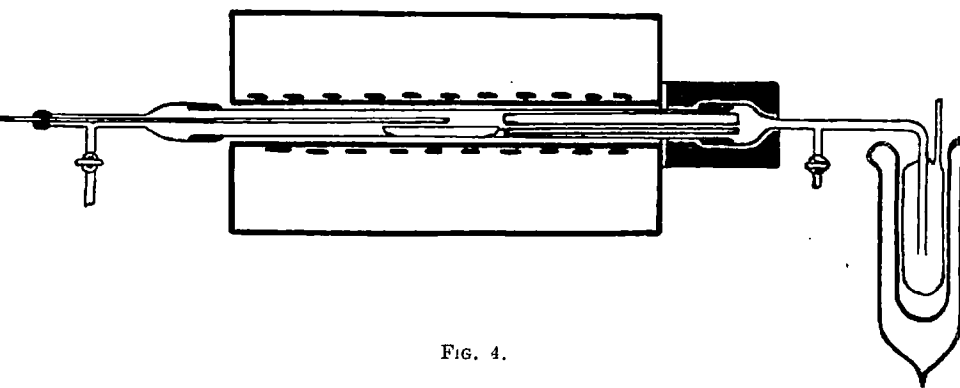



Fig. 4.

verso la camera di reazione costituita da un tubo di porcellana scaldato alla temperatura desiderata (fig. 5) e contenente una navicella con il miscuglio di solfuro e carbone.

L'azoto trascina i vapori di zolfo e di solfuro di carbonio, e li deposita in adatto separatore immerso in un miscuglio frigorifero di anidride carbonica e alcool.

Per impedire che lo zolfo si depositasse lungo l'apparecchio prima del separatore, la giuntura (in vetro pyrex) fra separatore e canna di porcellana, era immersa in un bagno di lega fusibile. Il bagno, oltre assicurare la tenuta funzionando da chiusura idraulica, permetteva anche di mantenere in quel punto una temperatura che non consentiva allo zolfo di condensarsi.

Finita l'esperienza, si pesava la somma $CS_2 + S_2$; si scacciava quindi il CS_2 e si pesava lo zolfo.

Per Ag_2S si è trovato:

a 1015° $P_{CS_2} = 35{,}6$ mm. Hg; a 1050° $P_{CS_2} = 39{,}6$ mm. Hg.

* * *

Come si è detto in principio, il problema della riduzione dei solfuri con carbone, oltre un lato statico ne ha anche un altro dinamico dal quale pure occorrerebbe considerarlo, perchè molte cause potrebbero influire sulla cinetica della reazione rendendola irrealizzabile anche se dal punto di vista statico fosse possibile.

Così siccome con i solfuri manca il riducente gasoso, CO, che si ha nel caso degli ossidi, occorre che le particelle di carbone vengano ad essere bagnate dalla massa da ridurre; e d'altra parte è necessario che il solfuro si diffonda in questa con una certa velocità per andare a raggiungere le particelle di carbone che vi si trovano sospese.

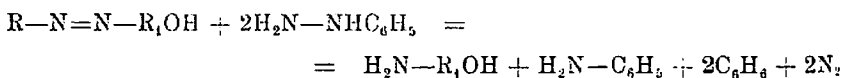
La cinetica della reazione sarà pertanto influenzata dall'attitudine di un carbone ad essere bagnato e dalla viscosità del mezzo che, influenzando la diffusione, regola la velocità di riduzione.

Queste considerazioni, che non è possibile sviluppare quantitativamente per mancanza di dati sufficienti, provano però anch'esse la maggiore difficoltà di riduzione dei solfuri rispetto agli ossidi per la mancanza di un riducente gasoso analogo all'ossido di carbonio.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

ODDO Giuseppe e GIACALONE Antonino. — **Riduzione degli ossiazocomposti in aminofenoli per mezzo della fenilidrazina. - Nota II. 5-Aminosaligenina e sua ossidazione per mezzo della fenilidrazina.**

Molti anni addietro uno di noi (G. Oddo) e E. Puxeddu ([1]) osservarono che la fenilidrazina in eccesso riduce energicamente gli ossiazocomposti in aminofenoli, secondo l'equazione:

$$R{-}N{=}N{-}R_1OH + 2H_2N{-}NHC_6H_5 =$$
$$= H_2N{-}R_1OH + H_2N{-}C_6H_5 + 2C_6H_6 + 2N_2$$

in cui R e R_1 indicano i due radicali arilici. Le ricerche furono eseguite col benzolazoeugenolo, benzolazo-p-cresolo, benzolazocarvacrolo e benzolazofenolo, sempre con i medesimi risultati.

Avvenuto allora il cambiamento di sede universitaria di G. Oddo, esse furono estese da E. Puxeddu ([2]) agli ossiazocomposti preparati con gli acidi o- e m-ossibenzoici, o- e m-cresotinici e con l'acido timotico; da B. Oddo ([3]) alla p-toluolbisazofenolftaleina; e ancora da Puxeddu ([4]) al benzolazotimolo, ai disazocomposti e alla benzolazosalicilaldeide; e in tutti i casi questo processo si è dimostrato molto semplice e rapido per ottenere gli aminofenoli, comunque sostituiti.

Noi abbiamo voluto riprendere lo studio di questa interessante reazione sotto un nuovo punto di vista: data la grande energia e istantaneità con la quale sempre si compie, e talvolta anche in forma esplosiva, indagare se si svolge attraverso l'addizione successiva delle due molecole di fenilidrazina, con formazione dei prodotti intermedi [I], o [II], [III] e [IV], tipi di composti non ancora conosciuti, che col riscaldamento si decompongono nel modo indicato sopra:

([1]) Questa Gazzetta, 35, II, 598-603 (1905). ([2]) Questa Gazzetta, 36, II, 87, 305 (1906); 38, I, 15 e 17 (1908). ([3]) Questa Gazzetta. 41, II, 186 (1913). ([4]) Questa Gazzetta, 46, I, 215 (1916).

$$R-N=N-R_1OH + 2H_2N.NH.C_6H_5 = \underset{C_6H_5.NH.NH}{R-N}-NH-R_1OH \; (^5) \quad \text{I.} + H_2N.NHC_6H_5 =$$

$$= \begin{matrix} R-NH \\ | \\ C_6H_5.NH-NH \quad \text{III.} \end{matrix} + \begin{matrix} HN-R_1OH \\ | \\ HN-NH-C_6H_5 \quad \text{IV.} \end{matrix}$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$C_6H_6 + N_2 + R-NH_2 \quad + \quad H_2N-R_1OH + N_2 + C_6H_6$$

Mentre le nostre ricerche in questo senso continuano, vogliamo riferire in questa Nota su un risultato inatteso ottenuto studiando il comportamento della fenilidrazina sulla benzolazosaligenina [V], da noi ora preparata. Su questo ossiazocomposto la fenilidrazina, oltre ad agire da riducente sul gruppo azoico, nel modo suddetto, dando la 5-aminosaligenina [VI], che era da aspettarsi, non ancora conosciuta, agisce simultaneamente da ossidante sul gruppo alcoolico primario, trasformandolo in gruppo aldeidico, per cui si ottiene pure il fenilidrazone dell'aldeide 5-aminosalicilica [VII]:

$$\underset{\text{VI.}}{C_6H_3(OH)(CH_2-OH)(NH_2)} \leftarrow \underset{\text{V.}}{C_6H_3(OH)(CH_2-OH)(N=N-C_6H_5)} \rightarrow \underset{\text{VII.}}{C_6H_3(OH)(CH=N-NH-C_6H_5)(NH_2)}$$

Questo idrazone era stato preparato da E. Puxeddu (l. c.) e noi ne abbiamo potuto stabilire l'identità ritornando a prepararlo e preparando inoltre del nostro prodotto come di quello di Puxeddu il benzoilderivato.

Descriveremo nel testo in quali condizioni si ottiene più un prodotto che l'altro.

PARTE SPERIMENTALE.

1. **Benzolazosaligenina** $C_6H_5-N=N-C_6H_3(CH_2OH)(OH)$ 1,2,5.

Di questa sostanza si riscontra nella letteratura una breve notizia data da Tumeley ([6]), che l'ottenne copulando il cloruro di diazoniobenzina con la saligenina in soluzione alcalina; e ne dà soltanto una de-

([5]) o anche: $\begin{matrix} R-NH-N-R_1OH \\ | \\ HN-NH-C_6H_5 \end{matrix}$ II.

([6]) Ann., **251**, 184.

terminazione d'azoto ed il punto di fusione 143-144°. Noi l'abbiamo preparata con buon rendimento nelle seguenti condizioni:

A gr. 5,4 di saligenina disciolti in soluzione di soda (gr. 6) si aggiunse il cloruro di diazoniobenzolo, preparato con gr. 4,65 d'anilina, gr. 3,45 di nitrito sodico e 5 di HCl al 36 %, raffreddando con ghiaccio e agitando. Durante l'aggiunta il liquido andavasi sempre più colorando in rosso, rimanendo in ultimo d'un bel colore rosso-sangue.

Acidificando con HCl diluito precipitò d'aspetto cristallino, di colore giallo, e fu raccolta su filtro alla pompa. Poco solubile in ligroina, si sciolse in benzolo a caldo, da cui si separò, col raffreddamento, in cristalli squamosi, splendenti, a riflessi d'oro, che fusero a 145°.

Trov. %: C 68,28; H 5,32; N 12,55.

per $C_{13}H_{12}O_2N_2$ calc. : 68,39; 5,30; 12,30.

È insolubile in acqua, solubile abbastanza in alcool ed etere. In acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-bruna, e versando questa soluzione in acqua precipita una polvere rossa, resinosa, solubile in NaOH, in alcool ed etere, insolubile in benzolo.

Diacetilderivato. — Lo preparammo sia per azione dell'anidride acetica in presenza d'acetato sodico fuso, che di cloruro d'acetile in soluzione piridica.

1) Si sciolse l'ossiazocomposto in eccesso d'anidride acetica, si aggiunse un po' d'acetato sodico fuso e si riscaldò a bagno-maria a ricadere per circa 10 ore; dopo raffreddamento il prodotto della reazione versato in acqua diede un olio rosso-bruno, che si raccolse al fondo e dopo neutralizzazione con soda e una notte di riposo fu trovato rappreso in una massa cristallina. Questa polverizzata fu cristallizzata più volte dalla ligroina. Si ottennero così delle squamette di colore giallo ranciato, che fondevano a 54°.

Trov. %: N 9,1.

per $C_{17}H_{16}O_4N_2$ calc. : 8,97.

2) Gr. 1 d'azobenzolsaligenina furono sciolti in piridina, vi si aggiunsero gr. 0,7 di cloruro d'acetile, quantità calcolata per 2 mol., e si lasciò in riposo per 6 ore; trascorso questo tempo si versò in acido solforico diluito, e, separate le acque acide, si lasciò per una notte l'olio denso precipitato in acqua alcalinizzata leggermente con NaOH. L'indomani si trovò il prodotto solidificato in una massa rossastra, che frantumata venne disciolta in ligroina a caldo: allontanando le prime frazioni, oleose, si ottennero in ultimo delle squamette giallo ranciate. che fusero a 54° come il prodotto ottenuto col metodo precedente.

Dibenzoilderivato. — Si sciolse l'azocomposto in piridina e si aggiunse il cloruro di benzoile raffreddando; dopo 8-10 ore si versò in

H_2SO_4 diluito e si neutralizzò con soda; dopo altre 24 ore si trovò il prodotto, prima oleoso, rappreso in una massa che dalla ligroina si depose in piccoli cristalli di colore rosso-arancio. Ricristallizzato dalla ligroina fuse a 120°.

Trov. %: N 6,55.
per $C_{27}H_{20}O_4N_2$ calc. : 6,4.

Idrolisi. — Gr. 0,5 del benzoilderivato furono posti in potassa alcoolica fredda, e vi si lasciarono per due giorni, agitando di tanto in tanto. Si aggiunse quindi acqua e si filtrò. Restò sul filtro soltanto pochissima sostanza non idrolizzata.

Il filtrato fu sottoposto ad una corrente d'anidride carbonica, con cui precipitò un olio, che lasciato nelle acque madri, si rapprese col riposo della notte in bei cristalli aghiformi rosso-arancio, che raccolti e ricristallizzati dal benzolo fusero a 145°. Tale è il punto di fusione della benzolazosaligenina.

2. – Azione della fenilidrazina sulla benzolazosaligenina.

a) 5-Aminosaligenina.

Si mescolano gr. 1 dell'ossiazocomposto e gr. 1,5 di fenilidrazina e si riscalda in una bevutina su cartone d'amianto con piccola fiamma, agitando col termometro: a 50° si nota che la reazione incomincia lentamente, continuando a riscaldare diviene molto viva a 100°, e allontanando la lampada continua con energia, sviluppo di abbondanti vapori, rapida salita della temperatura a 140-145°, e in pochi secondi si completa.

Si ottiene così un olio rosso-bruno. Aggiungendo a questo, mentre è ancora caldo, un po' di benzolo si separa un olio denso che presto si rapprende in una massa cristallina; questa, spappolata bene nel solvente, raccolta su filtro e lavata accuratamente con altro benzolo, rimane come polvere cristallina bianco-grigia, che fonde a 139°.

Trov. %: N 10,4.
per $C_7H_9O_2N$ calc. : 10,1.

È quindi l'aminosaligenina: da gr. 1 di azocomposto se ne ottengono gr. 0,25 03. È solubile sia negli acidi che negli alcali, la soluzione in questi ultimi all'aria imbrunisce; si scioglie un po' a freddo e molto a caldo in acqua, più in alcool, è quasi insolubile in etere, benzolo, ligroina; in soluzione acquosa cloridrica si diazota con l'acido nitroso.

Benzoilderivato. — Gr. 1 di sostanza si scioglie in gr. 5 di piridina e vi si aggiunge cloruro di benzoile nella quantità calcolata per 3 mol. (gr. 3 circa).

Si lascia in riposo per 20 ore, si versa il prodotto della reazione in H_2SO_4 diluito; si ottiene subito un precipitato che spappolato nel liquido per liberarlo completamente dalla piridina, si raccoglie su filtro. Il prodotto grezzo è di colore giallastro. Si purifica cristallizzandolo parecchie volte dal cloroformio o dall'alcool in cui è meno solubile. Fonde a 187°.

Trov. %: N 2,92.
per $C_{28}H_{21}O_5N$ calc. : 3,1.

Si è formato quindi il derivato tribenzoilico $C_6H_3 \begin{cases} NH\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \\ CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \\ O\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \end{cases}$.

b) **Fenilidrazone dell'aldeide 5-aminosalicilica.**

Dalle acque madri benzoliche, da cui si è separato il prodotto dianzi descritto, unite al benzolo di lavaggio di quest'ultimo, cristallizza, per riposo di una notte, un prodotto leggermente giallo, che a differenza del precedente è insolubile in acqua e piuttosto solubile a caldo in benzolo.

Per purificarlo si fa bollire con acqua, per liberarlo dall'aminosaligenina e le altre basi (fenilidrazina, anilina) che lo inquinano, e si cristallizza una volta dal benzolo.

Questo secondo prodotto si presenta così in cristalli minuti leggermente gialli, fonde a 165°.

Trov. %: C 68,85; H 5,98; N 18,2 e 18,18.

Nelle condizioni descritte partendo da 1 gr. di azobenzolsaligenina, s'ottiene di questo prodotto in media gr. 0,1-0,15 (accanto a 0,25-0,3 di aminosaligenina).

Questo composto è solubile in soluzione diluita d'idrato sodico, e da questa soluzione riprecipita per azione d'una corrente d'anidride carbonica, ovvero neutralizzando con acido cloridrico diluito, senza alterazione apparente: ciò dimostra che conserva inalterata la funzione fenolica della saligenina. È inoltre solubile negli acidi, e questa soluzione, trattata con nitrito sodico, si diazota, copulandosi poi con quella alcalina di β-naftolo: resta così dimostrato che contiene pure un gruppo —NH_2 legato al nucleo benzenico, che è da supporre uguale a quello della 5-aminosaligenina.

Poichè però esso contiene un'elevata percentuale di azoto non poteva esservi dubbio che ciò era da attribuirsi a condensazione di questa sostanza con la fenilidrazina. Calcolandone la formola grezza dai dati d'analisi risultò una composizione $C_{13}H_{13}ON_3$, che differiva da un supposto prodotto di condensazione $C_{13}H_{15}ON_3$ della aminosaligenina con la fenilidrazina con eliminazione di 1 mol. H_2O per 2 atomi d'idrogeno in meno. Questo fatto fece pensare ad una probabile ossidazione del gruppo alcoolico primario della aminosaligenina in gruppo aldeidico, e che il prodotto in esame non fosse quindi che il fenilidrazone dell'aldeide aminosalicilica, la cui composizione concorda con quella trovata.

Per esso infatti si chiede C $^0/_0$ 68,7; H 5,7; N 18,5. Le ricerche eseguite confermarono del tutto questa ipotesi.

Confronto con il fenilidrazone dell'aldeide 5-aminosalicilica. — Nel 1916 Puxeddu [7], riducendo la benzolazosalicilaldeide con la fenilidrazina, ottenne un prodotto di colore leggermente giallo, che fuse a 165°. A causa della piccola quantità ne potè fare soltanto una determinazione d'azoto, che diede la percentuale richiesta per il fenilidrazone dell'aldeide 5 aminosalicilica.

Constatata la coincidenza del punto di fusione e del contenuto di azoto di questo prodotto col nostro, ne abbiamo, a maggiore conferma, ripetuta la preparazione.

a) Preparazione dell'aldeide benzolazosalicilica. — Gr. 6,1 d'aldeide salicilica furono sciolti in cc. 300 di acqua contenente gr. 6 d'idrato sodico, e raffreddando con ghiaccio vi si aggiunse a poco a poco il cloruro di diazoniobenzolo preparato con gr. 4,7 anilina, gr. 3,5 di $NaNO_2$ e 11 di HCl concentrato, il tutto in un volume di circa litro mezzo d'acqua. Verso la fine dell'aggiunta il liquido s'intorbidò per piccola precipitazione del sale di sodio dell'ossiazo formatosi. Dopo un poco di riposo acidificando con HCl diluito precipitò l'azocomposto giallo-chiaro, che si raccolse su filtro.

Dalle acque madri durante la notte se ne separò un altro poco e le due porzioni, purificate separatamente per cristallizzazione da alcool diluito, si deposero in piccoli cristalli di colorito giallo-arancio e fusero entrambi a 128°.

Questo è il punto di fusione trovato da Tumeley [8] e poi da Borsche [9] per l'azobenzolsalicilaldeide, mentre che Puxeddu (l. c.) trovò il p. f. 132°.

(7) Questa Gazzetta, 46, I, 219 (1916). (8) Ann., 251, 182. (9) Ber., 33, 1325 (1900).

b) Riduzione dell'aldeide azobenzolsalicilica. — Gr. 1 di sostanza si mescolano in una bevutina con circa gr. 3 di fenilidrazina. Riscaldando al solito su cartone d'amianto a 70° comincia la reazione, che procede rapida, mentre si allontana la lampada. Si ottiene alla fine un olio denso rosso, a cui si aggiunge benzolo in quantità eguale. Dopo riposo di un quarto d'ora cristallizza un prodotto leggermente giallo, che si raccoglie su filtro e si lava con benzolo. La polvere cristallina così ottenuta si ricristallizza dal benzolo a caldo e si ha il prodotto puro in minuti cristalli leggermente gialli, che fondono a 165°.

Questo prodotto oltre che al punto di fusione si presenta eguale nell'aspetto al prodotto da noi ottenuto assieme alla 5-aminosaligenina.

Per confermare l'identità delle due sostanze se ne mescolarono bene in mortaio piccole quantità uguali: il punto di fusione della miscela rimase 165° come per i due prodotti separati.

c) Benzoilderivato del fenilidrazone dell'aldeide 5-aminosalicilica.

Per un'ulteriore conferma se ne preparò di ciascun campione questo derivato. Gr. 1 di prodotto ottenuto dalla saligenina fu disciolto in gr. 5 di piridina e trattato con gr. 3,5 di cloruro di benzoile; dopo riposo di otto ore versando in acido solforico diluito precipitò un olio, che dopo poco tempo si rapprese in una massa cristallina, che purificata dal cloroformio diede cristalli bianchi d'aspetto fibbroso, p. f. 265°.

Trov. %: C 75.34; H 4,89; N 8,0.

per $C_{34}H_{25}O_4N_3$ calc. : 75,69; 4,63; 7,8.

Ripetendo la medesima preparazione con la sostanza ottenuta partendo dall'aldeide salicilica risultò un tribenzoilderivato del tutto identico al precedente.

Resta così dimostrato che nell'azione della fenilidrazina sopra la benzolazosaligenina si forma assieme alla 5-aminosaligenina il fenilidrazone della aldeide 5-aminosalicilica.

* * *

Facendo variare le condizioni di reazione, si ottiene sempre il miscuglio dei due prodotti, ma in rapporti differenti.

Con ripetuti saggi abbiamo voluto studiare le condizioni onde ottenere a preferenza l'uno o l'altro, ed abbiamo potuto in generale sta-

bilire che, limitando la quantità di fenilidrazina e facendo svolgere la reazione rapidamente in modo da raggiungere la temperatura di 140-150° nel modo descritto, si favorisce la formazione dell'idrazone; mentre che se si aumenta la fenilidrazina e si limita la temperatura al disotto dei 100°, si ottiene quasi esclusivamente la 5-aminosaligenina.

Le condizioni migliori da noi trovate per ottenere quest'ultimo prodotto sono le seguenti:

Gr. 1 di azobenzolsaligenina si mescolano con gr. 2 e più di fenilidrazina (un eccesso non nuoce) e si riscalda su cartone d'amianto, agitando con un termometro. A 50° la soluzione è completa e la reazione incominciata.

Allontanata allora la lampada, la reazione procede lentamente, mentre la temperatura ordinariamente s'inalza fino agli 80-85° (se dovesse oltrepassarla occorrerebbe raffreddare la bevutina all'esterno con carta da filtro inzuppata d'acqua fredda, perchè a 100° la reazione diviene violenta e non più limitabile).

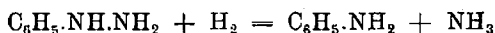
Quando la temperatura comincia ad abbassarsi e la reazione a rallentare si riavvicina la lampada e si ritorna ad allontanare quando comincia a risalire e la reazione a procedere regolarmente; si continua così con vece alterna fino a quando si completa, cioè fino a che cessa lo svolgimento di gas. A questo punto si aggiunge all'olio rosso-bruno ottenuto del benzolo in quantità circa eguale, rimescolando in modo di avere soluzione uniforme. Dopo riposo di qualche minuto si separa l'aminosaligenina in begli aghi giallo-chiari, che si raccolgono su filtro, si lavano con benzolo (in cui sono quasi insolubili), si ottiene così il prodotto senz'altro a punto di fusione costante.

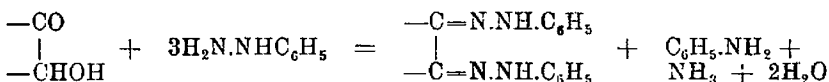
Palermo. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Febbraio 1928.

ODDO Giuseppe e GIACALONE Antonino. — Ossidazione degli alcooli per mezzo della fenilidrazina.

Nella memoria precedente abbiamo dimostrato che nell'azione della fenilidrazina sull'ossiazosaligenina s'ottiene, assieme alla 5.aminosaligenina, il fenilidrazone dell'aldeide 5.aminosalicilica. Poichè la reazione avviene tumultuosamente con grande sviluppo di azoto e di vapori di benzolo, oltre che di anilina, escludemmo che tale ossidazione sul gruppo $—CH_2OH$ fosse dovuta ad intervento dell'ossigeno dell'aria, e l'attribuimmo alla fenilidrazina, che perciò sulla medesima molecola agisce nello stesso tempo da riducente sul gruppo azoico —N=N—, rompendolo in 2 $—NH_2$, e da ossidante sul gruppo alcoolico primario $—CH_2OH$, trasformandolo in quello aldeidico —CHO, che con la stessa fenilidrazina in eccesso dà l'idrazone.

Sulla tendenza della fenilidrazina ad agire anche da ossidante, togliendo idrogeno alle sostanze facilmente ossidabili per decomporsi secondo la nota equazione:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + H_2 = C_6H_5.NH_2 + NH_3$$

si riscontra in letteratura un solo caso, molto noto e classico, nella formazione degli osazoni, facendola agire sui monosaccaridi, osservata dal suo scopritore E. Fischer [1] nel 1884, che così grande influenza ebbe nello studio della costituzione degli zuccheri:

$$\begin{matrix} —CO \\ | \\ —CHOH \end{matrix} + 3H_2N.NHC_6H_5 = \begin{matrix} —C{=}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ —C{=}N.NH.C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5.NH_2 + \\ NH_3 + 2H_2O \end{matrix}$$

Abbiamo creduto perciò non privo d'interesse, data l'importanza di questo reattivo nello studio della funzione dell'ossigeno nelle sostanze organiche ossigenate, d'estendere le ricerche in questo senso.

In questa Nota preliminare pubblichiamo, per prendere data, i risultati ottenuti con i pochi alcooli aromatici che trovammo a nostra disposizione in laboratorio: sono riusciti tutti positivi e in ogni caso abbiamo potuto separare il fenilidrazone dell'aldeide corrispondente.

(1) *E. Fischer*, Ber., 17, 519 (1884); 20 82 (1887); 23 2117 (1890); 41 77 (1908).

PARTE SPERIMENTALE.

I. 5.aminosaligenina e fenildrazina.

Gr. 0,5 di 5.aminosaligenina mescolati in una bevutina con gr. 0,7 di fenilidrazina si riscaldano su cartone d'amianto fino a 150°, agitando con un termometro. Aggiungendo benzolo a caldo l'aminosaligenina non combinata si separa come olio denso dal benzolo, che si è colorato in rosso; decantato in bicchiere, col riposo di una notte cristallizza un prodotto leggermente giallo, che venne lavato con benzolo freddo e ricristallizzato da questo solvente a caldo, dopo averlo per una preliminare purificazione fatto bollire con acqua. Si ottiene così una polvere cristallina leggermente gialla, che fonde a 165°. Tale è il p. f. del fenilidrazone dell'aldeide aminosalicilica.

II. Saligenina e fenilidrazina.

Gr. 0,5 di alcool mescolati con gr. 1 di fenilidrazina si riscaldano nel solito modo a 160° per 5-10 minuti. Si avverte al collo della bevuta odore d'ammoniaca. Col raffreddamento l'olio della reazione si rapprende in cristalli, che ricristallizzati parecchie volte dall'alcool diluito si ottengono come squamette leggermente colorate in giallo, che fondono a 142°.

Il fenilidrazone dell'aldeide salicilica fonde appunto a 142-143°.

III. Alcool benzilico e fenilidrazina.

L'ossidazione di quest'alcool avviene con molto maggiore lentezza dei due alcooli precedenti.

Se si riscalda infatti per un'ora una miscela di un grammo di alcool ed un grammo di fenilidrazina, nel modo solito, a 180 190°, aggiungendo alcool diluito si forma solo pochissimo precipitato di fenilidrazina.

Se il riscaldamento alla stessa temperatura invece si protrae per 3 ore, già col riposo della notte cristallizza il fenilidrazone in seno all'olio in begli aghi gialli. Trattando con alcool diluito si asporta la parte oleosa e i cristalli raccolti su filtro pesano gr. 0,15.

Ricristallizzati dalla ligroina fondono a 155°, punto di fusione del fenilidrazone dell'aldeide benzoica.

IV. Alcool cinnamico e fenilidrazina.

Si riscaldano a 180-200° gr. 1 di alcool con gr. 1,6 di fenilidrazina per 15-20 minuti. Si nota sviluppo d'ammoniaca sensibile all'odore. Col raffreddamento e il riposo della notte si formano in seno all'olio pochi cristalli che, separati da questo, per trattamento con alcool diluito e ricristallizzati dalla ligroina si presentano di colore leggermente giallo e fondono a 167-168°, (punto di fusione del fenilidrazone dell'aldeide cinnamica 168°).

La quantità di fenilidrazone ottenuta è molto scarsa e se si protrae il riscaldamento, come si è fatto per l'alcool benzilico, allo scopo di ottenerne una maggiore quantità, non si riesce allo scopo; e se il riscaldamento si protrae per 2-3 ore il liquido imbrunisce con odore di anilina e da esso per aggiunta di alcool diluito non si separa alcuna sostanza cristallina.

Paragonando i risultati ottenuti dai quattro alcooli cimentati si può concludere che l'ossidazione si compie più rapidamente nei due ossialcooli.

Nell'alcool benzilico tale ossidazione avviene più lentamente, mentre che nell'alcool cinnamico avviene limitatamente, pur notandosi abbastanza sviluppo di ammoniaca al collo della bevuta. Questa scarsa ossidazione del gruppo alcoolico dell'alcool cinnamico, pur essendo manifesta la decomposizione della fenilidrazina, devesi molto probabilmente attribuire alla presenza del doppio legame nella catena laterale.

Le ricerche che ci ripromettiamo di fare su altri alcooli, non appena ce ne saremo forniti, ci permetteranno di chiarire meglio questi fatti e in particolare l'influenza dei nuclei, dei sostituenti e dei doppi e tripli legami.

Palermo. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Febbraio 1928.

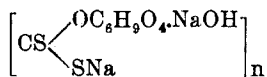
ODDO Giuseppe. — Nuova formola di costituzione del cellulosio.

Scrivendo il capitolo sul cellulosio per il mio trattato di Chimica organica, in corso di compilazione, raccogliendo dati sperimentali e formole, sono stato condotto a ricavare una nuova formola anch'io, che pubblico brevemente in questa Nota.

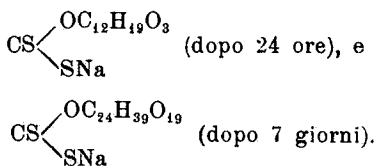
I fatti oggi sicuramente acquisiti intorno alla costituzione di questa sostanza sono i seguenti:

1. Composizione $C_6H_{10}O_5$.

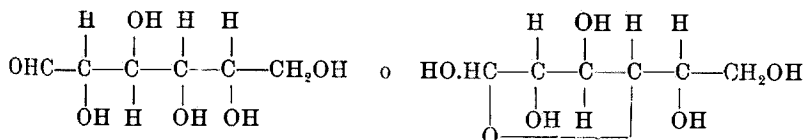
2. Grandezza molecolare $(C_6H_{10}O_5)_4$ o multipla di essa, che si ricava dal sale d'ossonio $(C_6H_{10}O_5)_4.HCl$ ottenuto da Bernardo Oddo ([1]), e trova conferma nella formazione della cosidetta tetranitrocellulosa rispetto alla formola quadrupla $C_{24}H_{36}O_{16}(O.NO_2)_4$; della dodecanitrocellulosa $C_{24}H_{28}O_8(O.NO_2)_{12}$ e dei xantogenati (viscosa), che da:

$$\left[CS\begin{matrix}\diagup OC_6H_9O_4.NaOH \\ \diagdown SNa\end{matrix}\right]_n$$

per graduale spontanea idrolisi (maturazione), con successiva perdita di molecole d'acido xantogenico, degradano a:

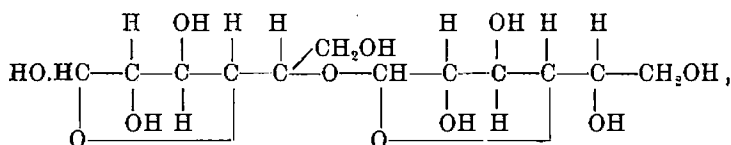
$$CS\begin{matrix}\diagup OC_{12}H_{19}O_3 \\ \diagdown SNa\end{matrix} \quad \text{(dopo 24 ore), e}$$

$$CS\begin{matrix}\diagup OC_{24}H_{39}O_{19} \\ \diagdown SNa\end{matrix} \quad \text{(dopo 7 giorni).}$$

3. Grande resistenza all'azione idrolizzante degli acidi e degli enzimi, oltre che a quella degli alcali e d'altri agenti chimici.

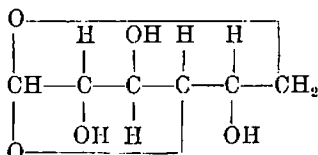
4. Idrolisi con acido cloridrico perconcentrato ([2]) in 100 % di d-glucosio:

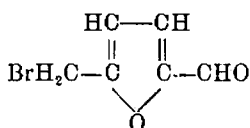
```
     H   OH  H   H                          H   OH  H   H
     |   |   |   |                          |   |   |   |
OHC—C——C——C——C——CH2OH   o   HO.HC——C——C——C——C——CH2OH
     |   |   |   |                 |    |   |    |   |
     OH  H   OH  OH                |    OH  H    |   OH
                                   O—————————————
```

([1]) Questa Gazzetta, 49, II, 127 (1919). ([2]) *Willstätter* e *Zechmeister*, Ber., 46, 2401 (1913); *Irvine* e *Hirst*, J. chem. Soc., 121, 1585 (1922).

(formola di Tollens); e con ac. solforico conc. ($^1/_2$ p.) e anidride acetica (4 p) in cellobiosoottoacetato e per successiva saponificazione con KOH alcoolica in 60-66 % di cellobioso [3]:

```
          H   OH H   H              H   OH H   H
          |   |  |   |  /CH2OH      |   |  |   |
HO.HC—–C—–C—–C—–C/—O—–CH—–C—–C—–C—–C—–CH2OH,
  |       |   |      |              |       |   |      |   |
  |       OH  H      |              |       OH  H      |   OH
  O———————————————                  O———————————————
```

che dimostra il legame glucosidico con l'ossidrile del carbonio 5 della contigua molecola di glucosio.

5. Possibilità di formazione del levoglucosane:

```
O———————————————————————
|    H   OH  H   H      |
|    |   |   |   |      |
CH—–C—–C—–C—–C—–CH2
|    |   |   |   |
|    OH  H   |   OH
O————————————
```

(prodotto principale) per distillazione nel vuoto [4]; e di quella del bromometilfurfurolo:

```
          HC—–CH
          ||    ||
BrH2C—C    C—CHO
          \  /
           O
```

(35 %) [5] per azione di HBr in presenza di $CHCl_3$ o altri solventi indifferenti.

6. Esistenza di tre ossidrili liberi per ciascun gruppo $C_6H_{10}O_5$, come risulta dalla formazione del prodotto sudetto di maggiore nitrazione, e dai corrispondenti acetil- [6] e metilderivato [7].

[3] *Franchimont*, Ber., **12**, 1941 (1879); *Karrer* e *Widmer*, Helv. chim. Acta, 4, 174 (1921); *Freudenberg*, Ber., **54**, 767 (1921). [4] *Pictet* e *Sarasin*, Helv. chim. Acta, **1**, 87 (1918) e seguenti; *Irvine* ed *Oldham*, J. chem. Soc., **120**, 1744 (1921). [5] *Fenton* e *Gosling*, J. chem. Soc., **75**, 423 (1899); **79**, 361, 801 (1901). [6] *Cross* e *Bevan*, D. R. P., 92, 520 Kl 12; *Eichengrun*, ivi, 159, 524 (1901), 153-350, 185-837; Ost. Z. angew. chemie, **19**, 993 (1906). [7] *Denham*, J. chem. Soc., **119**, 77 (1920).

7. Posizione di questi tre ossidrili negli atomi di carbonio 2, 3 e 6 di ciascuno molecola del glucosio, poichè per idrolisi del cellulosio completamente metilato si è ottenuto esclusivamente il glucosio trimetilato in quei posti (8).

8. Esistenza di uno di questi tre ossidrili più facilmente attaccabile, dimostrata dalla formazione del sudetto tetranitrocellulosio e del xantogenato.

9. Possibilità di formazione dell'idrocellulosa, dell'idrato di cellulosa e dell'ossicellulosa, che dà idrazoni, lasciando inalterata la struttura fibrosa.

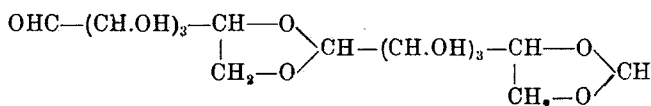
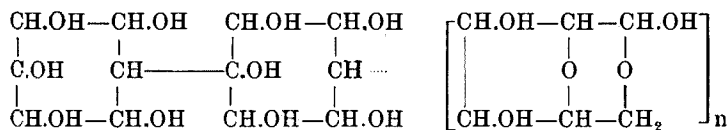
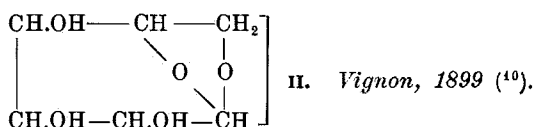
Le formole proposte finora sono le seguenti:

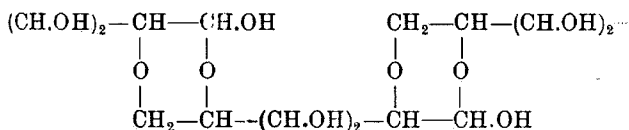
```
OHC—(CH.OH)3—CH—O
             |    \CH—(CH.OH)3—CH—O
             CH2—O/              |   \CH
                                 CH2—O/
```

I. *Tollens, 1914* (9).

```
CH.OH——CH——CH2 ┐
|        \   |  |
|         O  O  |
|          \ |  |
CH.OH—CH.OH—CH  ┘
```

II. *Vignon, 1899* (10).

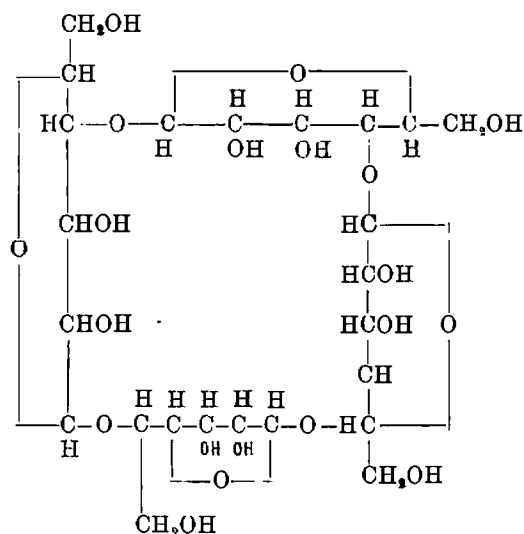
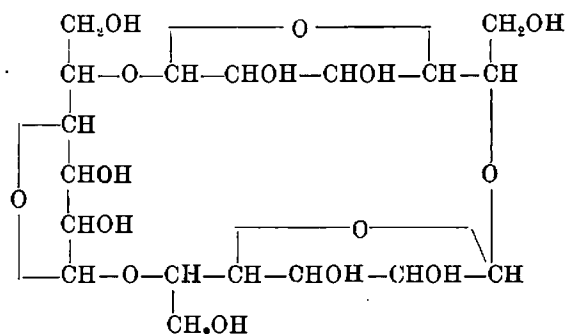
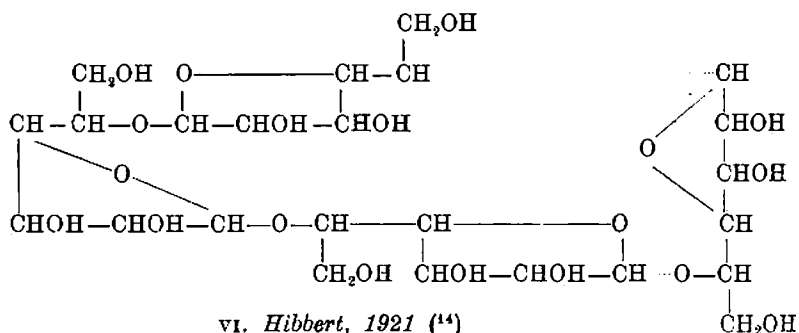
```
CH.OH—CH.OH   CH.OH—CH.OH      ┌CH.OH—CH—CH.OH┐
|     |       |     |          |      |   |   |
C.OH  CH——————C.OH  CH ....    |      O   O   |
|     |       |     |          |      |   |   |
CH.OH—CH.OH   CH.OH—CH.OH      └CH.OH—CH—CH2  ┘n
```

III. *Cross* e *Bevan, 1911* (11).   IV. *Green, 1906* (12).

```
(CH.OH)2—CH——CH.OH            CH2—CH—(CH.OH)2...
         |    |               |    |
         O    O               O    O
         |    |               |    |
         CH2—CH—(CH.OH)2—CH——CH.OH
```

V. *Euler, 1921* (13).

(8) *Denham* l. c.; *Irvine* e *Hirst*, J. Chem. Soc., 121, 1213 (1922); *Hirvine*, Address to the British Association, 1922. (9) Handb. d. Kohlenhydrate, 2 Aufl., 565 (1914). (10) Bull. Soc. chim., (3), 21, 599 (1899). (11) J. chem Soc., 79, 366 (1901). (12) Zeits. f. Farben u. Textilindustrie, 3, 97, 197, 309, 441 (1904); J. chem. Soc., 81, 811 (1906). (13) Chem. Ztg., 45, 977, 988 (1921).

VI. *Hibbert, 1921* ([14])

VII. *Irvine, 1922* ([15])

VIII. *Gray, 1926* ([16])

([14]) Industr. Engin. Chemistry, 13, 256 e 334 (1921). ([15]) The Advancement of Science, 14 (1922). ([16]) Industr. Engin. Chemistry, 18, 811 (1926).

È facile osservare che nessuna di esse sodisfa a quelle condizioni: le prime sei lasciano indefinita la questione della grandezza molecolare, quanto meno minima, limitandosi soltanto ad indicare la struttura del gruppo unitario $C_6H_{10}O_5$, che si ripete non si sa quante volte, e se a catena aperta o chiusa, eccettuata la VI, dov'è chiusa; nessuna dà spiegazione della grande resistenza della molecola agli agenti chimici; la I, II, III e IV non interpretano la formazione del cellobioso; la III ha 4 ossidrili per ogni residuo di glucosio; la I, II, IV e V hanno tre ossidrili disposti in modo diverso dei posti 2,3,6.

La formola che io propongo è la seguente (fig. 1):

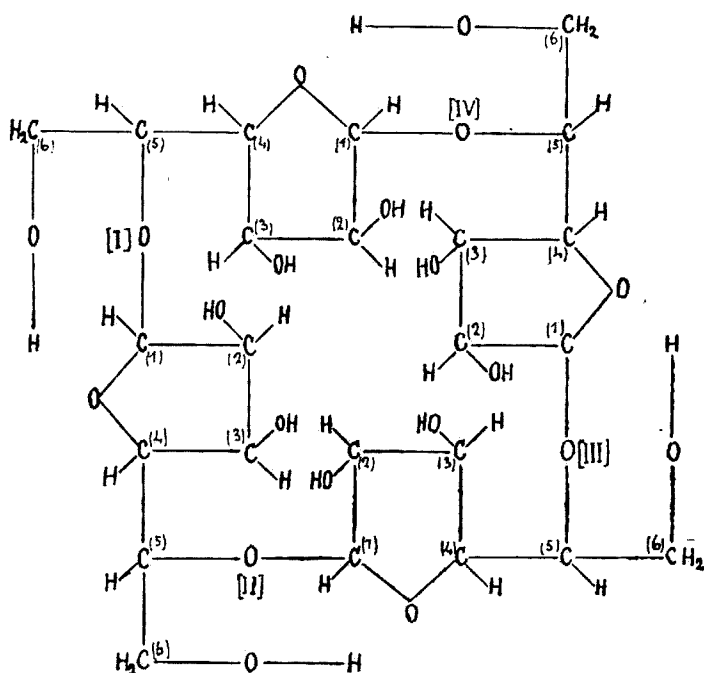



FIG. 1.

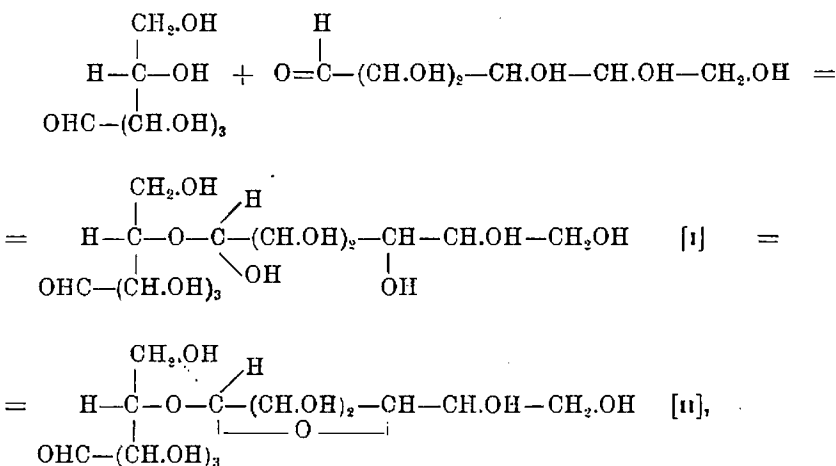
Essa interpreta in modo semplice e completo tutti quei fatti fondamentali e in generale tutto il comportamento fisico e chimico del cellulosio.

Risulta, come si vede, dalla concatenazione di 4 mol. di glucosio, nella loro struttura geometrica, in modo uniforme, seguita dalla eliminazione, ugualmente uniforme, di 4 mol. H_2O.

Il meccanismo col quale avviene tale concatenamento nella formazione della molecola del cellulosio è quello semplice da me illustrato in altra occasione per tutti i polisaccaridi ([17]), cioè addizione di una molecola di glucosio per mezzo del gruppo alcoolico del carbonio in posizione 5, indicata dalla struttura del cellobioso, alla molecola successiva nel suo gruppo aldeidico con la formazione dell'alcoolato o semiacetale (I). e successiva chiusura del nucleo idrofuranico nella molecola di zucchero dove avviene l'addizione, per eliminazione di 1 mol. H_2O tra gli ossidrili degli atomi carbonio 1-4 (II):

```
       CH2.OH           H
        |               |
    H—C—OH  +  O=C—(CH.OH)2—CH.OH—CH.OH—CH2.OH  =
        |
  OHC—(CH.OH)3

       CH2.OH    H
        |       /
=   H—C—O—C—(CH.OH)2—CH—CH.OH—CH2OH      [I]   =
        |       \         |
  OHC—(CH.OH)3   OH       OH

       CH2.OH    H
        |       /
=   H—C—O—C—(CH.OH)2—CH—CH.OH—CH2.OH     [II],
        |     |_______ O _______|
  OHC—(CH.OH)3
```

e così via, finchè l'ossidrile alcoolico di C_5 della IV molecola di glucosio s'addiziona ugualmente alla funzione aldeidica della I mol. con la chiusura del nucleo.

I quattro radicali alcoolici primari $-CH_2OH$, che vengono a trovarsi ai 4 angoli del quadrato, per la facilità con la quale subiscono gli attacchi degli agenti chimici, proteggono i quattro gruppi acetalici; da ciò la formazione della tetranitrocellulosa, della viscosa, dell'ossicellulosa ecc., che conservano la struttura fibrosa. Sono quindi veri *parafulmini* della molecola nei punti di minore resistenza. Costruendo questa con i modelli di atomi di carbonio di Kekulè risulta evidente che mentre la resistenza della molecola agli attacchi nella posizione *cis* si deve a quei 4 radicali $—CH_2OH$, in quella *trans* è dovuta al fatto che gli atomi di carbonio di tutto il perimetro portano un atomo d'idrogeno;

([17]) Questa Gazzetta, **44**, **II**, 183 (1914).

com'è noto, poco attaccabile nei composti saturi, una vera *palizzata* di tali atomi; e gli ossidrili secondari, più facilmente attaccabili, si trovano invece tutti nell'interno della molecola così fortificata, negli atomi di carbonio 2 e 3 di ogni nucleo idrofuranico, ugualmente disposti e in modo che a ciascun ossidrile nell'atomo di carbonio più vicino corrisponde un atomo di idrogeno legato al carbonio, in posizione sia *cis* che *trans*, comunque si diriggano, o tra gli angoli interni dei successivi nuclei idrofuranici o tra loro nel medesimo nucleo.

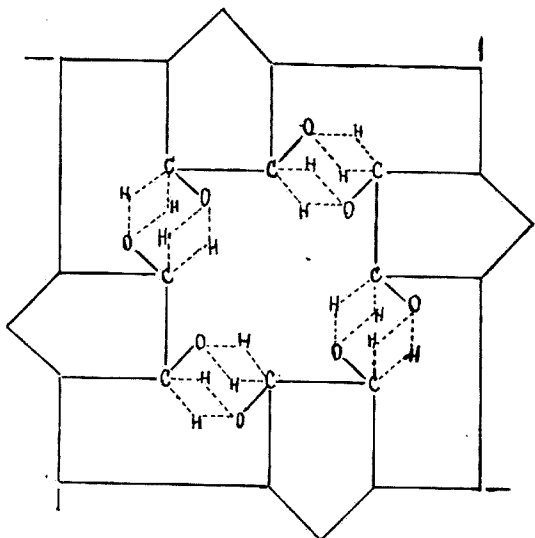



FIG. 2.

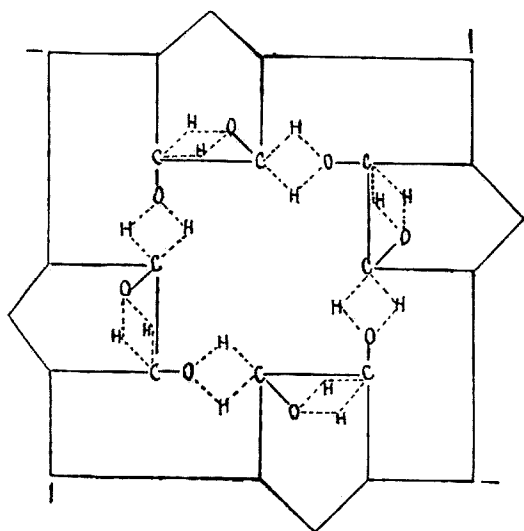



FIG. 3.

Se si ammette che in ciascuna di queste coppie $\equiv C-OH\ HC\equiv$ l'ossigeno e l'idrogeno sdoppino la valenza dando il gruppo mesoidrico $\equiv C-O\langle {}^{H}_{H} \rangle C\equiv$, la parte interna della molecola, riportando questa soltanto, risulta costituita come nella figura 2: cioè con 4 nuclei esagonali mesoidrici che collegano i 4 nuclei idrofuranici, trasformabile nelle seguenti due forme coi quattro nuclei idrofuranici legati tra loro da un solo gruppo mesoidrico (fig. 3) o da nessuno di essi (fig. 4), costituendo in ogni caso una stretta maglia di

nuclei a valenze intere e a semivalenze, un vero reticolato che unisce saldamente tutti i suoi atomi.

Si aggiungano ancora la forma sudetta tutta ossidrilica (fig. 1) e le altre che possono risultare con la struttura di quei gruppi alcoolici in parte ossidrilica, in parte mesoidrica.

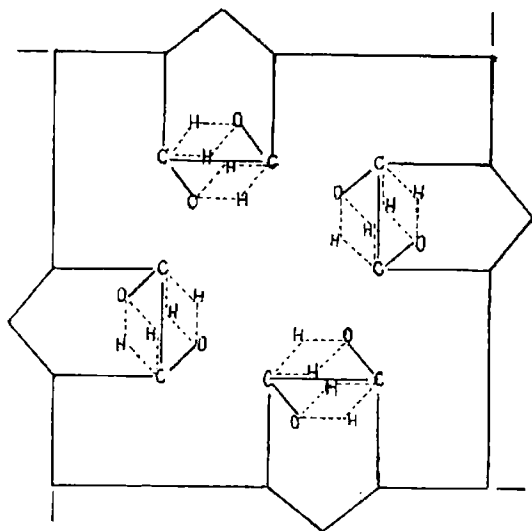



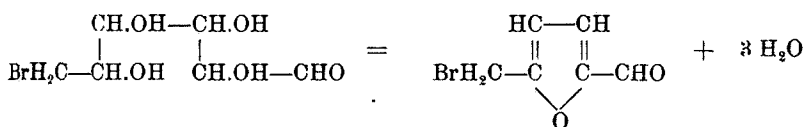
Fig. 4.

Pertanto come una molla ha la proprietà di resistere sino ad un dato limite alle diverse azioni meccaniche, la molecola del cellulosio ha la possibilità d'adattarsi a quelle chimiche; e si deve attribuire a tutto ciò se la natura fa uso del d-glucosio e non degli altri monosaccaridi per costruire la più diffusa e una della più stabili delle sue molecole organiche.

Dimostrate così le ragioni della resistenza della molecola del cullulosio agli attacchi chimici e biologici, il resto del suo comportamento risulta evidente.

Difatti per idrolisi parziale nei posti I, III o ciò che è lo stesso II, IV, dividendosi in due metà uguali dà il cellobioso; e per idrolisi completa nei posti I, II, III e IV, dov'era avvenuta l'addizione nel formarsi, dà le 4 mol. di d-glucosio.

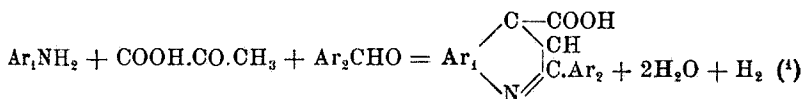
Il levoglucosane risulta per idrolisi completa nei posti I, II, III e IV, dando glucosio, nella formola di Tollens, con successiva eliminazione di una mol. d'acqua per ciascuna molecola di esso fra i posti 1 e 6; e l'α-bromometilfurfurolo per eterificazione dei gruppi alcoolici primarii $-CH_2OH$ in CH_2Br, idrolisi nei soliti posti I, II, III e IV con formazione di 6-bromoglucosio (formola ordinaria) e successiva eliminazione di 3 mol. H_2O:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH.OH-CH.OH \\ \quad\;\; | \qquad\qquad | \\ BrH_2C-CH.OH \quad CH.OH-CHO \end{array} = \begin{array}{c} HC-CH \\ \| \quad \| \\ BrH_2C-C \quad C-CHO \\ \diagdown \diagup \\ O \end{array} + 3\,H_2O$$

Finalmente i tre ossidrili che rimangono liberi in ciascun residuo di glucosio sono appunto quelli voluti in posizione 2, 3, 6.

Palermo. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Febbraio 1928.

CARRARA Gino. — Sulla reazione di Döbner. -

Già nel 1887 Döbner rese noti i suoi risultati sulla interessante condensazione tra aldeide benzoica, amine aromatiche e acido piruvico che dà luogo a acidi chinolin-γ-carbonici α sostituiti. La spiegazione che egli ne dà non ci è però sembrata soddisfacente. Egli ammette infatti che la reazione avvenga secondo lo schema seguente:

$$Ar_1NH_2 + COOH.CO.CH_3 + Ar_2CHO = Ar_1 \begin{array}{l} \diagup C-COOH \\ \quad\;\; \diagdown CH \\ \quad\quad\;\; |C.Ar_2 \\ \diagdown N \diagup\!\!\diagup \end{array} + 2H_2O + H_2 \quad (^1)$$

Effettivamente però i due atomi di idrogeno non si sviluppano e già lo stesso autore ammette che essi dovrebbero concorrere a dare dei derivati tetraidrochinolinici ([2]).

La resa della reazione basata sul tipo segnato è tutt'altro che soddisfacente. Infatti anche nelle migliori condizioni, anche partendo dalla corrispondente base di Schiff e acido piruvico ([3]) la resa non arriva che ad avvicinarsi al 50 % del teorico.

Abbiamo in un primo tempo supposto per analogia con casi consimili che l'acido piruvico si combinasse con 1 molecola di aldeide e 2

([1]) *Döbner*, Ann., **240**, 270; **249**, 98. ([2]) Ber., **25**, 2864; **29**, 59. ([3]) Ber., **32**, 2276.

di amina aromatica, di cui poi una dovesse liberarsi, ma prove eseguite in questo senso non hanno dato alcun risultato.

Prima di procedere ad altre ipotesi abbiamo voluto fissare un metodo sicuro per l'analisi dell'acido piruvico (che fu preparato nel solito modo da acido tartarico o cremore e bisolfato alcalino e poi rettificato nel vuoto) e ci siamo basati per questo su un metodo iodometrico analogo a quello comunemente usato per la titolazione delle aldeidi aromatiche ossia determinando l'abbassamento del titolo iodometrico di una soluzione di bisolfito di potassio (al 12 $^0/_{00}$) per aggiunta di quantità di piruvico e l'esattezza del metodo ci è stata confermata dalla concordanza dei titoli acidimetrico e iodometrico su acido piruvico cristallizzato ottenuto dopo diverse distillazioni frazionate nel vuoto.

Anche però adoperando le quantità stechiometriche volute dalla reazione o piccole varianti intorno ad esse la resa non ha subìto notevoli variazioni.

Abbiamo allora rivolto la nostra attenzione al fatto che nella reazione oltre ad acido chinolincarbonico sostituito e spesso a un prodotto cristallizzato insolubile in alcali ma a costituzione ormai nota ([1]), si forma una più che notevole quantità di sostanze peciose marroni, vere e proprie resine che dovevano darci la soluzione del quesito.

Nel caso infatti più semplice ossia condensazione di aldeide benzoica, anilina e acido piruvico dette resine sono circa il 100 $^0/_0$ dell'acido fenilchinolincarbonico che si ottiene.

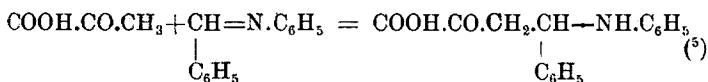
Esse contengono ancora circa il 3 $^0/_0$ di detto acido che si può facilmente estrarre o rivelare per la sua trasformazione sotto distillazione secca in α-fenilchinolina, contengono ancora acido piruvico, prodotti di condensaziene dello stesso e sopratutto un prodotto facilmente isolabile con una resa del 25 $^0/_0$ in puro che fu identificato nella benzilanilina:

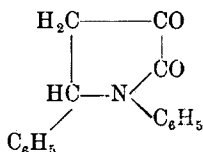
$$C_6H_5CH_2.NH.C_6H_5$$

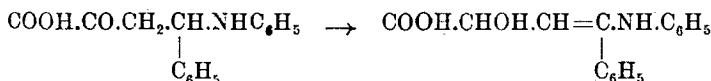
Questo ci ha portato ad una spiegazione della reazione che ci sembra sufficientemente logica per costituire una buona ipotesi per il caso che ci interessa.

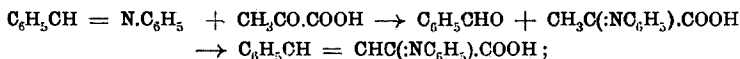
Una molecola di acido piruvico si combinerebbe in prima fase con una di benzilidenanilina per dar luogo ad una molecola di acido propionilformico bisostituito per una condensazione di tipo aldolico:

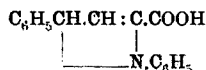
([1]) *Sven Bodforss*, Ann., 455, 41-69. Centr. Bl., II, 824 (1927).

$$COOH.CO.CH_3 + \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{=}N.C_6H_5 = COOH.CO.CH_2.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}NH.C_6H_5 \quad (^5)$$

Questo acido mentre a freddo in alcool dà subito luogo al lattame corrispondente o 4-5-diossi-1-2 difeniltetraidropirrolo:

$$\begin{array}{l} H_2C\text{———}CO \\ \quad | \qquad\quad\; | \\ \quad | \qquad\quad CO \\ HC\text{—}N\langle \\ \; / \qquad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}$$

già identificato da Skita e Wulff ([6]) e da Sven Bodforss ([7]) dovrebbe come il suo omologo più semplice subire a caldo una trasformazione in acido viniglicolico pure bisostituito ([8]):

$$COOH.CO.CH_2.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}.NHC_6H_5 \longrightarrow COOH.CHOH.CH{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}.NH.C_6H_5$$

([5]) Secondo *Skita* e *Wulff* l'addizione della benzilidenanilina all'acido piruvico dovrebbe avvenire in altro modo e cioè analogamente alla spiegazione che detti autori danno dell'addizione della benzilidenetilamina, secondo lo schema:

$$C_6H_5CH = N.C_6H_5 + CH_3CO.COOH \longrightarrow C_6H_5CHO + CH_3C(:NC_6H_5).COOH$$
$$\longrightarrow C_6H_5CH = CHC(:NC_6H_5).COOH;$$

ma possiamo obbiettare che nel caso specifico il composto $CH_3C(:NC_6H_5)COOH$ o acido anilpiruvico, facilmente ottenibile dai componenti, non reagisce secondo Sven Bodforss con benzaldeide e d'altronde se quest'ultimo autore ha ottenuto il composto $C_6H_5CH = CHC(:NC_6H_5)COOH$ o acido anilcinnamilformico da benzidenanilina e acido piruvico, egli lo ha ottenuto in condizioni particolarmente difficili e in presenza di piridina e siamo più propensi a ritenere che esso si sia formato per trasposizione dell'acido propionilformico da noi proposto (e contemporanea eliminazione d'acqua favorita dalla presenza di piridina) anzichè secondo lo schema di Skita. La formazione inoltre dell'acido fenilanilpropionilformico da noi proposta spiega assai meglio che non la formazione dell'acido anilcinnamilformico, la successiva trasformazione a freddo nel 4-5-diossi-1-2-difeniltetraidropirrolo che è semplicemente il suo lattame e l'averlo Sven Bodforss ottenuto dall'acido anilcinnamilformico citato ci sembrerebbe molto più spiegabile con un ritorno di questo acido alla forma propionilformica che con l'ipotesi del composto intermedio:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH.CH:C.COOH \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\quad \text{——————}N.C_6H_5 \end{array}$$

proposta dallo stesso autore. ([6]) Ann., 455, 17-40. Centr. Bl., II, 822 (1927). ([7]) Ann., 455, 41-69. Centr. Bl., II, 824 (1927). ([8]) Rec. Trav. Chim., 21, 209.

Detto acido dovrebbe reagire con un'altra molecola di benzilidenanilina per dare una condensazione doppia, ciclico aldolica:

$$C_6H_5N{=}CH.C_6H_5 + HO.CH(COOH){-}HC{=}C\begin{matrix}NHC_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} \rightarrow C_6H_5N{=}C(C_6H_5).CH(HOCH.COOH){-}CH\begin{matrix}NH.C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{(chinolina ridotta con } {>}CH{-}COOH\text{, } {>}CH{-}CH\begin{matrix}NHC_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\text{, } {=}C.C_6H_5\text{, N)}$$

Il composto che così si ottiene non può essere che instabile e tendere a dare benzilanilina, sia per la tensione fra i due sostituenti in α e in β sia per analogia con l'eliminazione di acqua nelle condensazioni aldoliche poichè il residuo:

$$-CH\begin{matrix}NHC_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

occupa il posto di un ossidrile aldolico.

Si formeranno perciò acido fenilchinolincarbonico e benzilanilina:

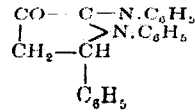
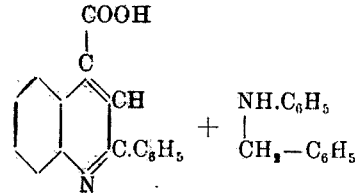
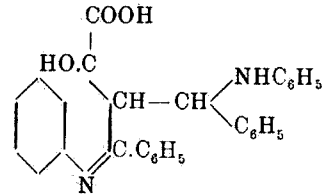
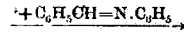
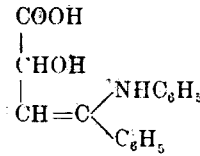
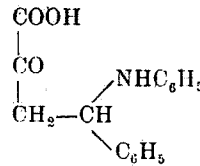
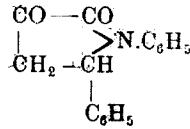
$$\text{(chinolina ridotta: } CH{-}COOH\text{, } CH{-}CH\begin{matrix}NHC_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\text{, } C.C_6H_5\text{, N)} \rightarrow \text{(chinolina: } C{-}COOH\text{, } CH\text{, } C.C_6H_5\text{, N)} + CH_2\begin{matrix}NH.C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

Che la reazione vada effettivamente così, è dimostrato dal fatto che il 4-5 diossi 1-2 difeniltetraidropirrolo in determinate condizioni che possono far ritenere possibile la rottura dell'anello lattamico e quindi un equilibrio con l'acido corrispondente.

$$COOH.CO.CH_2.CH(C_6H_5){-}NHC_6H_5$$

è capace di reagire con la benzilidenanilina per dare appunto acido α-fenilchinolin-γ-carbonico.

La reazione può perciò così schematizzarsi:

CH$_3$.CO—COOH + C$_6$H$_5$=CHC$_6$H$_5$
in etere a caldo e anche parzial. in alcool caldo
in alcool caldo
in alcool freddo in etere a freddo
con acido acetico e alcool a caldo
+ C$_6$H$_5$CH=N.C$_6$H$_5$
COOH
CO
CHOH
NHC$_6$H$_5$
C$_6$H$_5$
HO.C
C.C$_6$H$_5$
N
NH.C$_6$H$_5$
CH$_2$—C$_6$H$_5$

PARTE SPERIMENTALE.

Estrazione della base delle resine.

a) *Preparazione delle resine.* — Gr. 67 di anilina vengono mescolati con gr. 76 di benzaldeide pura (libera da acido benzoico) e in circa litri 1,200 di alcool di 95°. Indi si scalda all'ebollizione, si aggiungono goccia a goccia gr. 40 di acido piruvico e si riscalda per 5 ore all'ebollizione a ricadere.

Dopo questo tempo si distilla l'alcool e il residuo che contiene cristalli e resine si porta su filtro e si lava con circa 500 cc. di alcool di 95°. Rimangono sul filtro cristalli e i liquidi alcoolici di lavaggio vengono riuniti e l'alcool distillato. Si ottengona così circa gr. 100 di resine vischiose brune.

b) *Trattamento alcalino delle resine.* — Gr. 100 di resine vengono scaldati all'ebollizione con 40 gr. di soda Solvay sciolta in 700 cc. di acqua.

Dopo un'ora si lascia raffreddare, si decanta il liquido e lo si chiarifica con nero. Il liquido limpido viene trattato con acido cloridrico a reazione acida e il precipitato raccolto e disciolto in 50 cc. di HCl concentrato diluiti con 100 cc. di acqua all'ebollizione. Il liquido acido è trattato ancora con nero e filtrato.

Dopo 24 ore si raccoglie il cristallizzato lo si sospende in 100 cc. di acqua e si fa bollire con 7 gr. di soda Solvay. La nuova soluzione sodica viene trattata con nero, filtrata ed acidificata con acido cloridrico diluito. Precipita così un prodotto bianco-giallastro a p. f. 196° che cristallizzato dall'alcool è di circa 3 gr. e fonde a 208° (acido fenilchinolincarbonico).

La presenza di acido fenilchinolincarbonico in notevole quantità nelle resine è anche confermata dal seguente fatto.

Distillazione secca delle resine: gr. 380 di resine vengono distillati nel vuoto e si ottengono le seguenti frazioni:

0°	60°	20	gr. olio
60°	180°	50	» »
180°	200°	75	» »
200°	300°	100	» »
		250	

Rimane un residuo quasi secco.

La porzione 3 e 4 dopo qualche tempo cristallizzano parzialmente. Dette frazioni 4 per trattamento in etere con alcali e acidi danno in fine un residuo che distilla nel vuoto a 220-250° e che raffreddato cristallizza. I cristalli separati e ricristallizzati da alcool fondono a 84° e sono perciò fenilchinolina (α-fenilchinolina da acido fenilchinolin-γ-carbonico per distillazione secca p. f. 84°, p. f. misto 84°).

c) *Estrazione della base delle resine.* — Gr. 500 di resine fresche, dopo trattamento con alcali, come sopra, vengono fatte bollire con kg. 1,250 di acido cloridrico concentrato diluiti con 2 kg. di acqua. Dopo 1 ora si decanta il liquido caldo lo si riporta all'ebollizione con gr. 30 di nero e si filtra.

Sul residuo si ripete ancora l'operazione con 500 gr. di acido cloridrico diluiti con 1 litro di acqua. I filtrati riuniti vengono abbandonati alla cristallizzazione. Dopo 24 ore si raccoglie il cristallizzato che umido è circa 700 gr. Lo si sospende in circa litri 1 di acqua e si alcalinizza con NaOH 10 % leggermente scaldando e poi raffreddando. Si separa così senz'altro la base greggia (100-120 gr.) che viene seccata e distillata nel vuoto (204° a 65 mm.).

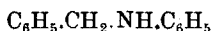
Il distillato si rapprende subito in una massa cristallina che fonde a 32°. Si può ricristallizzare da alcool di 80° seguendo la seguente precauzione:

Gr. 7 base grezza vengono disciolti in 50 cc. di alcool di 80° all'ebollizione. Indi trattati con nero e filtrati vengono aggiunti di altri 50 cc. di alcool di 80° e lasciato cristallizzare. Il cristallizzato fonde a 38°.

Si ottengono in totale con facilità 80-90 gr. di base purissima cristallizzata.

trov. %: C 85,41; H 6,89; N 7,96.
per $C_{13}H_{13}N$ calc. : 85,24; 7,10; 7,66.

Riteniamo perciò trattarsi indubbiamente di benzilanilina:

$$C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_5$$

Infatti abbiamo preparato la benzilanilina secondo O. Fischer riducendo la benzilidenanilina con sodio e alcool (da 100 gr. benzilidenanilina ottenuti 30 gr. benzilanilina pura) ed essa fonde a 38°. Punto di fusione misto 38°.

Bromoderivato (benzilfenilbromoamina p. f. 168°). — Gr. 20 della base vengono sciolti in 50 cc. di cloroformio e trattati con raffreddamento con una soluzione al 21 % in volume di bromo in cloroformio fino a colorazione aranciata. Assorbiti cc. 29 di soluzione pari a gr. 18 di bromo (calcolati per monobromo-derivato gr. 17,5). Indi il cloroformio

viene distillato e il residuo cristallino ricristallizzato da acido acetico p. f. 168°.

Lo stesso viene eseguito su gr. 3 di benzilanilina di benzilidenanilina. Assorbiti cc. 4,5 di soluzione cloroformica di bromo p. f. 168°, p. f. misto 168°.

È singolare il fatto che la bromobenzilanilina elimina con grande facilità in presenza di alcali diluiti acido bromidrico per dare un corpo fondente a 53° ehe perciò non è la benzilidenanilina fondente a 45° ma che ci riserviamo di vedere se non si tratti del sin-isomero.

Nitrosoderivato (benzilfenilnitrosoamina). — Gr. 20 della base vengono disciolti in 200 cc. di acido acetico e indi aggiunti entro 1 ora 15 gr. di nitrito di sodio. Il colore vira prima all'arancio indi al giallo verdastro chiaro. Dopo 1 ora la soluzione viene decomposta con 200 cc di acqua aggiunta goccia a goccia. Il nitrosoderivato si separa senz'altro cristallino. Può essere ricristallizzato da acido acetico.

Resa gr. 23 (—98 %) p. f. 59°.

Gr. 0,5 di benzilanilina come sopra trattati con gr. 0,3 di nitrito sodico.

Resa gr. 0,56 p. f. 59°; p. f. misto 59°.

4-5 diossi 1-2 difeniltetraidropirrolo.

Quantità equimolecolari di acido piruvico e benzilidenanilina vengono disciolte in alcool con buon raffreddamento. Dopo breve tempo si separa una sostanza cristallina la cui precipitazione è completa dopo 24 ore. I cristalli, filtrati e lavati con alcool sul filtro vengono purificati sciogliendoli nella minor quantità possibile di cloroformio e riprecipitandoli dalla soluzione cloroformica per aggiunta di alcool metilico o etilico. Si ottengono così dei cristallini bianchi leggeri a p. f. 160°.

Acido α-fenilchinolin-γ-carbonico da 4-5 diassi 1-2 difeniltetraidropirrolo e benzilidenanilina.

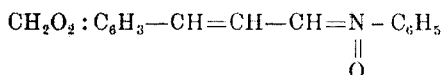
Gr. 25 di 4-5 diossi 1-2 difeniltetraidropirrolo vengono aggiunti ad una soluzione di gr. 11 di benzaldeide e gr. 9 di anilina in un miscuglio di cc. 300 di alcool etilico e cc. 50 di acido acetico. Si scalda alla ebollizione per 12 ore indi si distilla l'alcool. Si diluisce abbondantemente il residuo con acqua e dopo 24 ore si decanta il liquido limpido,

Il residuo resinoso si estrae più volte con soluzione di carbonato sodico e le varie frazioni riunite decolorate con nero e filtrate vengono precipitate con acido cloridrico 1 : 5. Il precipitato è quindi raccolto su filtro, lavato con alcool e quindi purificato per successiva soluzione in carbonato, decolorazione e precipitazione con acido cloridrico. Indi viene seccato a 100°. Resa gr. 6-7 (teorico 24,9) p. f. 209-210°. Misto con acido α-fenilchinolin-γ-carbonico 209-210°.

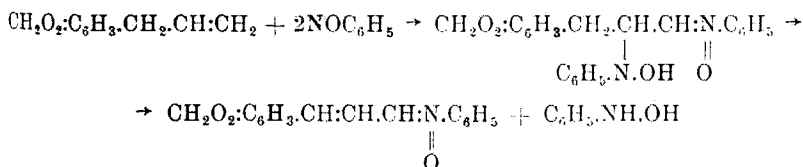
Garessio. — Laboratorio Lepetit Farmaceutici.

QUILICO A. — Azione della nitrosodimetilanilina sui composti non saturi.

In una serie di eleganti ricerche, A. Angeli e i suoi collaboratori [1], trovarono che il nitrosobenzolo, che si può considerare come l'etere fenilico della biossiammoniaca nella sua forma HNO, è capace di reagire sui doppi legami dei composti non saturi. Sperimentando su eteri fenolici non saturi a catena allilica come il safrolo, l'etileugenolo ecc., ottennero dei composti gialli, ben cristallizzati, facilmente decomponibili per azione della luce, dei quali stabilirono la costituzione nitronica, e cioè di eteri N-fenilici di ossime di aldeidi non sature del tipo:

$$CH_2O_2 : C_6H_3—CH=CH—CH=\underset{\underset{O}{\|}}{N} - C_6H_5$$

Contemporaneamente osservarono la formazione di notevoli quantità di azoossibenzolo, che secondo l'interpretazione data da Angeli alla reazione, proviene dall'azione del nitrosobenzolo sulla fenilidrossilammina che si elimina dal composto di addizione tra etere fenolico e due molecole di nitrosobenzolo, secondo lo schema:

$$CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.CH:CH_2 + 2NOC_6H_5 \rightarrow CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.\underset{\underset{C_6H_5.N.OH}{|}}{CH}.CH:\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_5 + C_6H_5.NH.OH$$

[1] *A. Angeli, L. Alessandri* e *R. Pegna*, Rend. Accad. Lincei, [V]. 19, I. 650 (1910).

L'esattezza di questa interpretazione è stata confermata dalle ricerche di L. Alessandri, che ripetendo l'esperienza con il safrolo ed estendendola ad altri derivati allilici ([2]), osservò un notevole aumento nel rendimento facendo reagire i componenti nei rapporti di tre molecole di nitrosobenzolo per una di etere fenolico, anzichè di una ad una come nella prima esperienza di Angeli.

Angeli e i suoi collaboratori osservarono che anche il caucciù è capace di reagire col nitrosobenzolo per dare dei prodotti, studiati da Alessandri ([3]) che non riuscì tuttavia ad ottenere nella reazione prodotti di composizione semplice. Recentissimamente, G. Bruni e E. Geiger ([4]), ripresero lo studio di questa interessante reazione, isolando numerosi nitroni dell'isocaucciù, sostanze importantissime per la preparazione di nuovi derivati del caucciù.

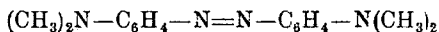
In questo lavoro è anche annunciato che le nitrosobasi del tipo della nitrosodimetilanilina, delle quali è indubbia la natura di veri nitrosoderivati, reagiscono pure facilmente con il caucciù, ciò che è in relazione con le proprietà acceleranti per la vulcanizzazione di questi composti. Ho quindi creduto non privo di interesse di studiare in casi semplici, come quelli degli eteri fenolici non saturi, l'azione della nitrosodimetilanilina sui doppi legami.

Non ho trovato nella letteratura nessun lavoro sull'argomento, salvo una osservazione di K. H. Meyer ([5]) che lo stirolo reagisce in soluzione toluenica con la nitrosodimetilanilina per dare un composto $C_{24}H_{26}N_4O$ che esso tuttavia non studiò.

Sperimentando con safrolo e nitrosodimetilanilina nei rapporti molecolari ho trovato che queste sostanze non reagiscono a freddo, mentre che a caldo, quando la temperatura raggiunge i 120° la reazione diventa violenta. Riscaldando a bagno maria per 6-10 ore il liquido da verde passa al bruno, e, per raffreddamento, deposita dei cristalli bruni che risultano essere una miscela di due sostanze che si possono agevolmente separare per la loro diversa solubilità in alcool bollente. La parte insolubile in alcool, si discioglie facilmente in benzolo, cloroformio, xilolo bollente, e cristallizza in aghi rosso bruni a riflessi bleù acciaio che fondono a 265°; gli acidi minerali danno delle soluzioni rosso porpora, mentre l'acido acetico la discioglie con intensa colorazione verde sme-

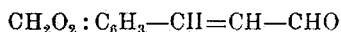
([2]) *L. Alessandri*, Rend. Accad. Lincei, [V], **24**, I, 62 (1915). Questa Gazzetta. **51**, II, 129 (1921). ([3]) Loco citato. ([4]) Nuovi derivati del caucciù. Rend. Accad. Lincei, [VI], **5**, I, 823 (1927). ([5]) *K. H. Meyer*, *A. Irschick* e *H. Schlosser*, Ber., **47**, 1741 (1914).

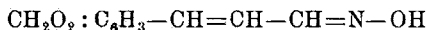
raldo. Essa ha tutte le proprietà e la composizione dell'azodimetilanilina di Lipmann e Lange [6]:

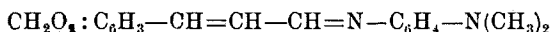
$$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

Il composto solubile in alcool bollente cristallizza in aghi giallo oro p. f. 160°, e risponde all'analisi alla formula $C_{18}H_{18}O_2N$.

Il composto è perfettamente stabile anche alla luce solare diretta e non è quindi un nitrone come risulta anche dall'esame della formula grezza. Sottoposta all'azione del $KMnO_4$ alcalino fornisce acido piperonilico e una piccola quantità di un acido solubile in acqua, non caratterizzato per la sua scarsità. Si scioglie facilmente negli acidi minerali diluiti e anche in acido acetico con intensa colorazione rossa, e viene precipitato inalterato da queste soluzioni per azione degli alcali. Con H_2SO_4 diluito si ottiene un sale in aghi rossi della composizione $C_{18}H_{18}O_2N_2 . 2H_2SO_4$.

Facendo bollire per qualche tempo la soluzione solforica si ha una parziale idrolisi del prodotto e si separano delle gocce oleose che per raffreddamento solidificano in cristalli bianchi; questi, purificati dall'alcool fondono a 84°. Si tratta della piperonilacroleina di Ladenburg [7] e di Angeli [8]:

$$CH_2O_2 : C_6H_3-CH=CH-CHO$$

L'idrossilammina reagisce facilmente, sia in soluzione neutra che in soluzione acetica sul composto p. f. 160°, scindendolo in un miscela di due ossime isomere:

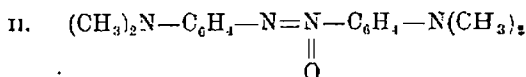
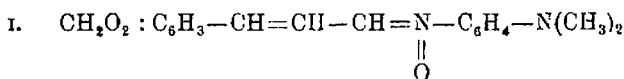
$$CH_2O_2 : C_6H_3-CH=CH-CH=N-OH$$

fondenti rispettivamente a 195° e a 155°, già ottenute da Angeli, ed in una ammina, identificata attraverso il suo derivato benzoilico con la dimetilparafenilendiammina. Questo comportamento è quello di una base di Schiff, e conduce ad attribuire al composto la formula:

$$CH_2O_2 : C_6H_3-CH=CH-CH=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

(6) Ber., 13, 2136 (1880). (7) *A. Ladenburg* e *Scholtz*, Ber., 27, 2958 (1894).
(8) *Angeli, Alessandri* e *Pegna*, loco citato.

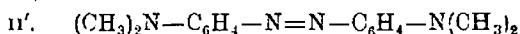
che ho confermato con la sintesi; da piperonilacroleina e dimetilparafenilendiammina in soluzione alcoolica ho ottenuto infatti un composto giallo p. f. 160° che ha la composizione e le proprietà di quello ottenuto da safrolo e nitrosodimetilanilina; la miscela dei due fonde a 160°.

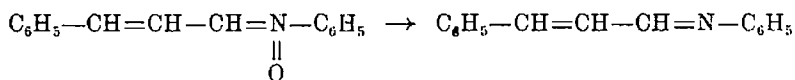
Per quel che riguarda il meccanismo di formazione di tale composto, l'interpretazione è resa difficile dall'intervento di reazioni secondarie, dipendenti dalla temperatura relativamente elevata alla quale è necessario operare. È singolare il fatto che invece di ottenere i composti:

I. $CH_2O_2 : C_6H_3-CH=CH-CH=\underset{\underset{O}{\|}}{N}-C_6H_4-N(CH_3)_2$

II. $(CH_3)_2N-C_6H_4-N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}-C_6H_4-N(CH_3)_2$

che si potevano prevedere in base ai risultati di Angeli si siano formati i prodotti di riduzione di questi:

I'. $CH_2O_2 : C_6H_3-CH=CH-CH=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$

II'. $(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$

La formazione del (I') bene si accorderebbe con i risultati delle ricerche di Staudinger e K. Miescher (9) e di L. Alessandri (10) sulle decomposizioni dei nitroni per azione della luce e del calore. Quest'ultimo autore trovò ad esempio che l'etere N-fenilico della cinnamaldossima conduce come prodotto principale alla cinnamilidenanilina:

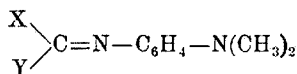
$$C_6H_5-CH=CH-CH=\underset{\underset{O}{\|}}{N}-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-CH=CH-CH=N-C_6H_5$$

La base di Schiff potrebbe quindi provenire dalla decomposizione del nitrone formatosi in un primo tempo. Più difficile è spiegare la presenza dell'azodimetilanilina che si forma in quantità notevole nella reazione, essendo poco verosimile la sua formazione per riduzione dell'azoossicomposto, almeno nelle condizioni in cui si è operato. Per ve-

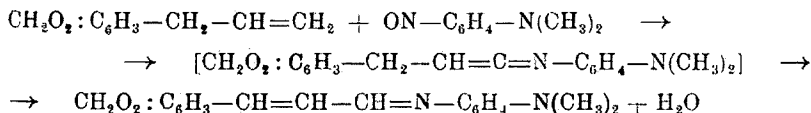
(9) Uber Nitrone und Nitrene. Helv. Acta, 11, 554 (1919). (10) Questa Gazzetta, 51, I, 75 (1921).

dere se il safrolo potesse esercitare una azione riducente sull'azoossidimetilanilina, ho riscaldato per 12 ore a 100° un campione di questa sostanza preparata secondo Pinnow e Pistor ([11]), con safrolo, ricavandone il prodotto completamente inalterato.

In una prova eseguita a bassa temperatura (50°) per 15 giorni al riparo della luce si isolarono gli stessi prodotti p. f. 160° e 265° ottenuti a 100°.

Esiste un'altra reazione della nitrosodimetilanilina che presenta qualche analogia con quella studiata: P. Ehrlich e Sachs ([12]) trovarono che essa è capace di condensarsi con i composti metilenici del tipo $X-CH_2-Y$, dove almeno uno dei due radicali ha carattere negativo, per dare dei composti:

$$\begin{matrix} X \diagdown \\ \quad C=N-C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ Y \diagup \end{matrix}$$

che sono delle vere basi di Schiff; essi sperimentando con cianuro benzilico, cianuro di nitrobenzile, nitrile malonico ecc. ottennero come prodotto secondario dell'azoossidimetilanilina, che si forma anche per semplice riscaldamento della nitrosodimetilanilina a 190°. Nel nostro caso la reazione potrebbe aver luogo secondo lo schema:

$$CH_2O_2 : C_6H_3-CH_2-CH=CH_2 + ON-C_6H_4-N(CH_3)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow [CH_2O_2 : C_6H_3-CH_2-CH=C=N-C_6H_4-N(CH_3)_2] \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2O_2 : C_6H_3-CH=CH-CH=N-C_6H_4-N(CH_3)_2 + H_2O$$

ma rimarrebbe sempre a spiegare la formazione dell'azodimetilanilina.

Anche gli eteri fenolici a catena propenilica (anetolo, isosafrolo ecc.) reagiscono con la nitrosodimetilanilina, e di essi riferirò più avanti.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione della nitrosodimetilanilina sul safrolo.

Mescolando a temperatura ordinaria il nitrosocomposto al safrolo in quantità equimolecolari, questo si discioglie parzialmente con la caratteristica colorazione verde e la miscela rimane inalterata anche dopo pa-

([11]) Ber., **26**, 1314 (1893). ([12]) Ber., **32**, 2341 (1899). *Sachs*, Ber., **33**, 959 (1900).

recchi giorni. Riscaldando invece a temperature gradualmente crescenti, quando si raggiungono i 120-130°, ha luogo una reazione violenta con brusca eliminazione di acqua e proiezione della massa reagente, mentre la temperatura saie spontaneamente oltre i 200°.

Operando a bagno maria la reazione procede più lentamente.

A gr. 8,1 ($^1/_{20}$ di gr. mol.) di safrolo si aggiungono sotto leggero riscaldamento gr. 7,5 ($^1/_{20}$ di gr. mol.) di nitrosocomposto, e si continua a riscaldare a bagno maria per 5 o 6 ore. Il liquido passa lentamente dal verde al bruno, e si può constatare la formazione di acqua che si condensa in goccioline nel refrigerante ad aria. Si lascia in riposo per qualche giorno in luogo oscuro, con che la massa si rapprende in un magma cristallino fortemente colorato in bruno. Si aggiunge qualche cm^3 di alcool per renderlo più fluido e si filtra alla pompa; passa così un liquido denso nerissimo, a riflessi azzurro-violacei che contiene molto safrolo inalterato e prodotti neri non identificati. I cristalli si lavano alla pompa con poco alcool freddo che asporta le sostanze brune e lascia una polvere colore ocra, che appare essere una miscela di due sostanze che si lasciano separare per la loro diversa solubilità in alcool. Trattando con alcool bollente e filtrando a caldo rimane sul filtro una polvere rossa, mentre il filtrato separa per raffreddamento abbondanti cristalli giallo bruni che fondono tra 150° e 155°. Il prodotto rosso è facilmente solubile in cloroformio, benzolo anche a freddo; in xilolo bollente si discioglie bene, riprecipitando quasi completamente a freddo per cui si può purificarlo da questo solvente. Una migliore purificazione si può realizzare disciogliendolo in acido acetico glaciale, precipitandolo con acqua, e ricristallizzandolo ripetutamente dal benzolo. Si ottiene così in aghi rossi a riflessi bleu acciaio che fondono a 265°. Esso è identico alla azodimetilanilina $(CH_3)_2N.C_6H_5.N_2.C_6H_5.N(CH_3)_2$.

trov. %: N 21,12.

per $C_{16}H_{20}N_4$ calc. : 20.90.

Il composto p. f. 150°-155°. è facilmente solubile in etere. acetone, xilene bollente, meno in alcool bollente. Si purifica per successive ricristallizzazioni dallo xilene e dall'alcool e cristallizza in ciuffi raggiati giallo oro p. f. 159-160°.

trov. %: N 9,80.

per $C_{18}H_{18}O_2N_2$ calc. : 9,52.

Il prodotto è perfettamente stabile all'aria ed alla luce solare diretta; non si scioglie negli alcali, mentre gli acidi anche deboli, come l'acido acetico, forniscono delle soluzioni intesamente colorate in rosso che precipitano in giallo per aggiunta di alcali.

Azione degli acidi minerali diluiti.

Si disciolgono all'ebollizione 2 gr. del composto p. f. 160° in 100 cm³. di H_2SO_4 al 25 %. Si ottiene una soluzione intensamente rossa sulla quale galleggiano delle goccioline oleose dotate di debole odore aromatico. Si filtra rapidamente attraverso un filtro a pieghe: dopo la filtrazione le gocce si ritrovano sul filtro sotto forma di grumi cristallini, che ricristallizzati dall'alcool fondono a 84°, e che sono identici all'aldeide biossimetilencinnamica di Ladenburg e di Angeli. Non si riesce ad avere una quantità notevole di aldeide perchè, insistendo nell'ebollizione o usando acido più concentrato si ha abbondante formazione di resine verdi. Per raffreddamento si separa dal filtrato il solfato della base in fiocchi granata. Il sale è facilmente solubile in alcool caldo e si ricristallizza da questo. Fonde a 195-198° in un liquido rosso.

trov. %: N 5,65.
per $C_{18}H_{18}O_2N_2.2H_2SO_4$ calc. : 5,71.

Aggiungendo alla soluzione del solfato un alcali si forma un precipitato giallo insolubile in un eccesso di reattivo. Per accertarmi che la base precipitata dagli alcali fosse la stessa, ho stemperato il solfato con Na_2CO_3 in polvere e poca acqua. La miscela diviene subito gialla, e diluendo con acqua e filtrando alla pompa si ottiene la base libera. Questa cristallizza dallo xilolo bollente in aghi giallo oro leggermente più chiari di quelli del composto primitivo. Questa differenza di colore e il punto di fusione leggermente più alto 160-161° mi avevano fatto pensare alla formazione di uno stereisomero, ma siccome la miscela dei due fonde ancora a 160-161°, la piccola differenza si può spiegare con l'ulteriore purificazione che la sostanza subisce attraverso il solfato.

trov. %: N 9,53.
per $C_{18}H_{18}O_2N_2$ calc. : 9,52..

Azione del cloruro di benzoile.

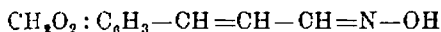
Si discioglie un po' del solfato in acqua e si aggiunge un eccesso di NaOH al 10 % e qualche goccia di cloruro di benzoile. Precipita dapprima la base, ma sbattendo energicamente, il precipitato cambia aspetto e si raccoglie in grumi di colore bruno. Si filtra alla pompa e si lava con alcool; i grumi si disciolgono in acetone, si precipita con acqua, si ricristallizza dallo xilolo e dall'alcool. Si ottengono così aghetti

incolori che fondono a 216-217°. Esso è identico al benzoilderivato della dimetilparafenilendiammina, non descritto nella letteratura, che ho preparato da questa ammina e cloruro di benzoile: il prodotto ricristallizzato dall'alcool e dallo xilene fonde a 217-218°, e la miscela dei due a 216°.

trov. %: N 11,30.
per $C_{15}H_{16}ON_2$ calc. : 11,66

AZIONE DELL'IDROSSILAMMINA SULLA BASE DI SCHIFF.

Facendo agire l'idrossilammina in soluzione neutra o acetica sul nitrone ottenuto da safrolo e nitroso benzolo, Angeli ([13]) ottenne una miscela di ossime stereoisomere, della piperonilacroleina:

$$CH_2O_2 : C_6H_3-CH=CH-CH=N-OH$$

che chiamò:

α ossima p. f. 195°; β ossima p. f. 191°; γ ossima p. f. 155° con prevalenza della α. Nel mio caso si forma principalmente la γ, p. f. 155° accanto a piccole quantità della α.

Si discioglie 1 gr. della base in 50 cm³. di alcool, si aggiungono gr. 0,35 di cloridrato di idrossilammina e gr. 0,30 di Na_2CO_3 disciolti in poca acqua e si riscalda a ricadere per un'ora. Si svapora a bagno maria quasi tutto l'alcool e si precipita con acqua. L'ossima ricristallizzata dal benzolo fonde a 155°.

trov. %: N 7,60.
per $C_{10}H_9O_3N$ calc. : 7,33.

Operando invece in soluzione acetica si ottiene accanto a una forte quantità dell'ossima γ, una piccola quantità dell'isomero α.

Si disciolgono gr. 2,5 della base in 50 cm³. di acido acetico glaciale, e si aggiungono gr. 1,5 di clor. di idrossilammina e gr. 1,0 di Na_2CO_3 disciolti in poca acqua. La soluzione passa dal rosso al verde sporco e si separano dei cristalli bianchi; si riscalda per qualche tempo a bagno maria, si diluisce con acqua, e si filtra alla pompa il copioso precipitato cristallino formatosi.

Resa gr. 1,7 di prodotto grezzo. Le acque madri acide si liberano a bagno maria della maggior parte dell'acido acetico, e si alcalinizzano

([13]) Loco citato.

con Na_2CO_3. Distillando in vapore il liquido che si condensa è limpido, ed odora di ammoniaca.

Il liquido rimasto si filtra, si addiziona di poca NaOH e di cloruro di benzoile; agitando si forma un abbondante precipitato bruno, che si bolle con alcool, si ricristallizza dallo xilolo bollente, nel quale è anche a caldo poco solubile. Si ottiene così in aghetti incolori punto fusione 217 218°. Si tratta del benzoilderivato della dimetil-p.fenilendiammina, già ottenuto per azione del cloruro di benzoile sulla base di Schiff. La miscela dei tre prodotti ottenuti per tre diverse vie fonde a 216° ciò che ne conferma l'identità.

La miscela di ossime si tratta con alcool bollente che discioglie facilmente la γ, mentre nel residuo si trova la α, che si purifica dall'alcool.

Il cloruro di benzoile reagisce facilmente sulla γ ossima disciolta in NaOH dando un derivato benzoilico p. f. 175° identico a quello di Angeli. Il nitrito di amile conduce alla piperonilacroleina p. f. 84°, già ottenuta in piccola quantità per idrolisi della base con gli acidi diluiti.

Azione della piperonilacroleina sulla dimetil-p.fenilendiammina.

Si disciolgono in acqua 2 gr. di solfato dell'ammina e si aggiunge la quantità calcolata di Na_2CO_3: si estrae con etere l'ammina liberata, si svapora a bagno maria, si riprende con alcool e si aggiunge la quantità calcolata di aldeide disciolta in poco alcool. Il liquido si colora subito in giallo e si separano subito dei cristalli gialli della base; si completa la reazione con un leggero riscaldamento a bagno maria, si filtra alla pompa e si ricristallizza da alcool e xilolo. La sostanza è identica al prodotto ottenuta da safrolo e nitrosodimetilanilina, è stabile alla luce, e si scioglie come questa negli acidi con intensa colorazione rossa. Fonde come questa a 160° ed anche la miscela delle due fonde alla stessa temperatura.

per $C_{18}H_{18}O_2N_2$ calc. : 9,52.

trov. %: N 9,69.

Continuerò queste ricerche.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico.

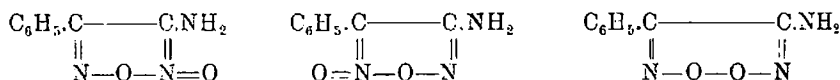
VIANELLO A. — Ricerche sulle diossime. - (XLIX).

Malgrado l'interesse che il fenilaminoperossido $C_6H_5(C_2N_2O_2)NH_2$ offre per la soluzione del problema della struttura dei cosidetti *perossidi di gliossime*, esso non fu ancora studiato in questa serie di ricerche per l'impossibilità di prepararlo deidrogenando con tetrossido d'azoto o con ipoclorito sodico la fenilaminogliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ (¹).

Essendo però riuscita, come è stato riferito nella nota XLVI (²), la trasformazione della α-benzoilaminogliossima $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ in benzoilaminoperossido $C_6H_5CO(C_2N_2O_2)NH_2$ mediante l'acqua di bromo, ho pensato di fare agire lo stesso reattivo sulle due forme della fenilaminogliossima; ed ho trovato che mentre la forma α può essere deidrogenata e fornisce un *perossido*, la forma β nelle identiche condizioni, si decompone con sviluppo gassoso.

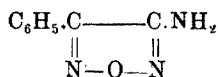
Analogo comportamento hanno le due forme α e β della p-tolilaminogliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH)\ C(:NOH).NH_2$ e della benzoilaminogliossima $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ (loc. cit.); e poichè trattando con acqua di bromo l'aminogliossima $H.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$, la diaminogliossima $H_2N.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ e la metilaminogliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$, le quali esistono tutte e tre soltanto in un'unica forma, che è una forma β (³), esse vengono completamente distrutte, si può concludere che soltanto le forme α delle aminogliossime $R.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ sono deidrogenabili dal bromo nei corrispondenti *perossidi* $R(C_2N_2O_2)NH_2$.

Al *fenilaminoperossido* $C_6H_5(C_2N_2O_2)NH_2$ si può attribuire una delle tre seguenti formole di struttura

```
C6H5.C———C.NH2      C6H5.C———C.NH2      C6H5.C————C.NH2
     ||     ||           ||     ||           ||      ||
     N—O—N=O            O=N—O—N              N—O—O—N
```

delle quali le prime due sono quelle dei due ossidi del fenilaminofurazano, cioè dei due *fenilaminofurossani*; la III è quella di un vero

(¹) Nota VI. Questa Gazzetta, 53, 25 (1923). (²) Questa Gazzetta, 58, (1928).
(³) Le forme β delle gliossime dànno un sale complesso di nichel insolubile in acido acetico diluito, le forme α dànno invece un sale solubile in detto acido.

perossido; senza che tuttavia sia possibile una scelta, perchè il composto da me ottenuto non è idrogenabile in fenilaminogliossima col metodo di Angeli (zinco ed acido acetico) nè desossigenato dal cloruro stannoso, ma soltanto, e lentamente, da stagno ed acido cloridrico, in fenilaminofurazano:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C & \text{—} & C.NH_2 \\ \| & & \| \\ N & —O— & N \end{array}$$

LXXVII. - **Fenilaminoperossido** $C_6H_5(C_2N_2O_2)NH_2$. — Si separa in fiocchi gialli trattando una soluzione di α-fenilaminogliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$, (p. f. 154°), in acido solforico al 10 % raffreddata in ghiaccio, colla quantità teorica di acqua di bromo. Cristallizzato più volte dal benzene e decolorato con carbone animale assume il punto di fusione 142° e costituisce aghi appiattiti perfettamente bianchi.

trov. %: N 23,45.

per $C_8H_7O_2N_2$ calc. : 23,66.

È solubile a freddo nei comuni solventi organici, eccetto il benzene e la ligroina; un po' solubile nell'acqua bollente.

Riscaldato su bagno d'acqua bollente con stagno ed acido cloridrico concentrato, si scioglie lentamente trasformandosi in fenilaminofurazano $C_6H_5(C_2N_2O)NH_2$ il quale, estratto con etere dal prodotto della reazione fortemente basificato con idrossido di sodio, cristallizza dall'acqua in aghi bianchi fusibili a 98° senza decomposizione ed è in tutte le sue proprietà identico al composto descritto nella Nota X ([4]).

Sotto il nome di perossido della fenilaminogliossima e colla formola di struttura I, Wieland ([5]) descrive un composto fusibile a 135-136° da lui ottenuto riducendo con cloruro stannoso il fenilnitroperossido $C_6H_5(C_2N_2O_2)NO_2$. La scarsità di dati forniti dal citato autore non mi permette di asserire che la differenza nel punto di fusione sia da attribuirsi ad impurezza.

Come ho già detto, la β-fenilaminogliossima (p. f. 195°) si decompone se trattata con acqua di bromo in soluzione nell'acido solforico diluito. Soggiungerò che questa gliossima, già descritta nella Nota X, si può ottenere con rendimento quasi teorico e con un procedimento più semplice di quello allora impiegato, agitando per qualche tempo gr. 10 di fenilclorogliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl$ (p. f. 199°) sciolta in etere con 30 cc. di idrossido di ammonio 6N, separando il liquido acquoso,

([4]) **Questa Gazzetta, 53**, 324 (1923). ([5]) **Ann., 328**, 252 (1903). ([6]) **Questa Gazzetta, 53**, 29 (1923)

leggermente giallognolo, dalla soluzione eterea incolora ed eliminando da questa il solvente.

LXXVIII. - **p-tolilaminoperossido** $CH_3.C_6H_4(C_2N_2O_2)NH_2$. — Grammi 5 di α-p-tolilaminogliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH)\ NH_2$ (p. f. 173°) [7] sciolti in acido solforico al 10 %, si trattano colla quantità teorica di acqua di bromo raffreddando in ghiaccio, per il che il perossido si separa in fiocchi giallognoli, i quali cristallizzati dal toluene forniscono prismi bianchi fusibili a 178° senza decomposizione.

trov. %: N 21,97.
per $C_9H_9O_2N_3$ calc. : 21,98.

È solubile a freddo in alcool, etere, cloroformio, acetone; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in benzene e toluene; quasi insolubile nella ligroina anche a caldo.

Riscaldato su bagno d'acqua bollente con stagno ed acido cloridrico concentrato si trasforma in un composto il quale estratto con etere dal liquido reso fortemente basico, e cristallizzato dall'acqua si presenta in aghi bianchi fusibili a 142° senza decomposizione, ed all'analisi fornisce numeri corrispondenti alla formola del p-tolilaminofurazano.

trov. %: N 23,88.
per $C_9H_9ON_3$ calc. : 24,00.

È solubile a freddo nei comuni solventi organici eccetto la ligroina; poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'acqua.

Che si tratti realmente del *p-tolilaminofurazano* $CH_3.C_6H_4(C_2N_2O).NH_2$, non ancora descritto, me ne sono assicurato confrontandolo col prodotto di anidrizzazione della α-p-tolilaminogliossima. A tale scopo ho dapprima preparato, per trattamento a freddo della gliossima con anidride acetica il *diacetilderivato della α-p-tolilaminogliossima* $CH_3.C_6H_4.C(:NOCOCH_3).C(:NOH).NH.COCH_3$ [8], il quale cristallizza dall'alcool acquoso in prismetti bianchi fusibili a 168° senza decomposizione, ed è solubile a freddo in cloroformio, acetone ed alcool; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in ligroina; quasi insolubile in etere ed in benzene.

trov. %: N 15,05.
per $C_{13}H_{15}O_4N_3$ calc. : 15,16.

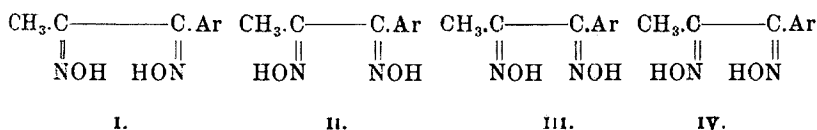
Da questo diacetilderivato per breve riscaldamento con idrossido di sodio al 20 % ho ottenuto il p-tolilaminofurazano identico in tutte le sue proprietà col prodotto di desossigenazione del p-tolilaminoperossido.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Gennaio 1928.

[7] Nota XVIII. Questa Gazzetta, 53, 828 (1923). [8] La formola di struttura che attribuisco a questo composto è analoga a quella dimostrata pel diacetilderivato della α-fenilaminogliossima (Nota X. Questa Gazzetta, 53, 321 (1923).

PONZIO G. — Ricerche sulle diossime. - (L) ([1]).

Secondo la teoria di Hantzsch e Werner sull'isomeria delle diossime, le gliossime del tipo $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Ar$ dovrebbero esistere in quattro *forme,* e cioè una *sin,* una *anti* e due *amfi*:

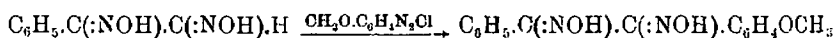
$CH_3.C$ ——	$C.Ar$	$CH_3.C$ ——	$C.Ar$	$CH_3.C$ ——	$C.Ar$	$CH_3.C$ ——	$C.Ar$
‖	‖	‖	‖	‖	‖	‖	‖
NOH	HON	HON	NOH	NOH	NOH	HON	HON
I.		II.		III.		IV.	

La prima, e finora unica, conferma sperimentale di detta teoria sarebbe stata data recentemente da Meisenheimer, Lange e Lamparter ([2]), i quali avrebbero isolato quattro diossime del fenil-p-metossifenil-dichetone $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_4.OCH_3$, da essi chiamate *p metossibenzil-diossime,* e fusibili rispettivamente a 206-07° (forma α); a 176° (forma β); a 89-91° (forma γ) ed a 114-15° (forma δ).

Però, anteriormente ai suddetti Autori, io avevo già descritto, in un lavoro ad essi sfuggito ([3]), una diossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_4.OCH_3$, da me chiamata *β-fenilanisilgliossima* ([4]), fusibile a 223°, ed il cui punto di fusione rimane invariato sia cristallizzandola da solventi diversi, sia trasformandola nel sale complesso di nichel o nel dibenzoilderivato e riottenendola da questi per trattamento con acido solforico diluito o per idrolisi con idrossido di sodio.

Perciò, se i dati dei suddetti Autori fossero esatti, si dovrebbe concludere che dal fenil-p-metossifenildichetone $C_6H_5.CO.CO.C_6H_4OCH_3$ deri-

([1]) Nella sua conferenza per il cinquantenario della Stereochimica [Ber., 58, 237 (1925)]. *F. Walden,* il quale probabilmente conosce i miei lavori soltanto attraverso ai sunti incompleti e spesso inesatti del Chem. Zentralblatt, mi ritiene fautore della teoria di Hantzsch e Werner sull'isomeria geometrica delle diossime. Siccome da molti anni io tento invece di dimostrare che detta teoria è insufficente, così pubblicherò questa Nota, nella quale confermo la mia opinione, anche su un periodico tedesco.
([2]) Ann., 444, 94 (1925). ([3]) Nota XVI. Questa Gazzetta, 53, 817 (1923) e Chem. Zentralbl., 1924, II 2344. ([4]) Il radicale $—C_6H_4.OCH_3$ non è veramente *l'anisile,* ma questa denominazione è usata da H. Wieland, da Meisenheimer e da altri, sia per le gliossime, che per i perossidi e pei furazani contenenti il p-metossifenile.

vano 5 diossime, cioè una di più di quanto lascia prevedere la teoria di Hantzsch e Werner. Ma considerando che M. L. e L. preparano la loro α-p-metossibenzildiossima fusibile a 206-07° con una reazione nella quale risulta contemporaneamente la forma β fusibile a 176°, sorge il dubbio che essi non abbiano isolato un prodotto perfettamente puro; il che è da escludere nel mio caso, sia per le ragioni dette sopra, sia per il fatto che io ho preparato la mia β-fenilanisilgliossima fusibile a 223° per azione del cloruro di p-metossifenildiazonio sulla β-fenilgliossima

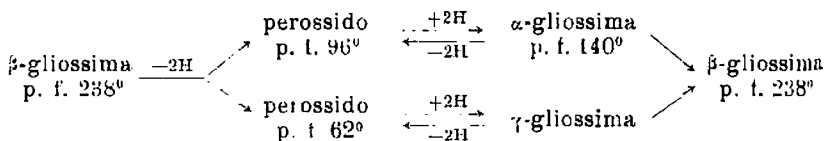
$$C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H \xrightarrow{CH_3O.C_6H_4N_2Cl} C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_4OCH_3$$

cioè con una reazione dalla quale prende origine un unico composto.

Ne consegue che se la sostanza ritenuta da M. L. e L. come una delle quattro diossime del fenil-p-metossifenildichetone è una miscela, anche l'esistenza delle altre tre diossime coi punti di fusione 176°, 89° e 114° diventa dubbia e non è più sufficente a costituire una conferma sperimentale della teoria di Hantzsch e Werner.

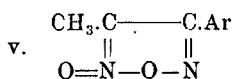
D'altra parte io ritengo che i risultati delle esperienze che più avanti riferisco dimostrino in modo indiscutibile che detta teoria non può essere accettata per le diossime dei dichetoni $CH_3.CO.CO.Ar$, cioè per le gliossime $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Ar$ ove Ar è C_6H_5, ovvero C_6H_4Br, ovvero $C_6H_4OCH_3$.

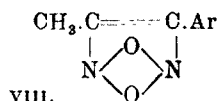
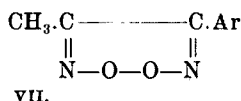
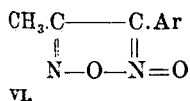
Di queste gliossime si conoscono finora soltanto due *forme*, di cui quella da me chiamata *forma* β ha un punto di fusione più elevato di quella che io chiamo *forma* α, dà un sale complesso di nichel insolubile in acido acetico diluito, e può essere ottenuta dalla forma α per azione del calore. Orbene, io ho trovato che deidrogenando la forma β delle gliossime $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Ar$, *risultano contemporaneamente due perossidi* $CH_3(C_2N_2O_2)Ar$, dei quali quello avente il punto di fusione più alto, idrogenato col metodo di Angeli, dà *esclusivamente* la α-gliossima; mentre quello avente il punto di fusione più basso, idrogenato nelle stesse condizioni, dà *esclusivamente* una gliossima che chiamerò γ e che ha la proprietà di trasformarsi spontaneamente nella β-gliossima già alla temperatura ordinaria.

Riferendomi al caso della metilfenilgliossima CH_3 $C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5$ si può riassumere quanto ho esposto col seguente schema:

		perossido p. f. 96°	$\underset{-2H}{\overset{+2H}{\rightleftarrows}}$	α-gliossima p. f. 140°	↘	
β-gliossima p. f. 238°	$\xrightarrow{-2H}$					β-gliossima p. f. 238°
		perossido p. f. 62°	$\underset{-2H}{\overset{+2H}{\rightleftarrows}}$	γ-gliossima	↗	

I due *perossidi* $CH_3(C_2N_2O_2)Ar$ da me ottenuti non sono isomorfi ed hanno comportamento chimico assolutamente diverso; infatti: il *perossido a punto di fusione alto* si trasforma per azione del calore nel perossido a punto di fusione basso, e la reazione è irreversibile; reagisce vivamente col pentacloruro di fosforo perdendo un atomo di ossigeno e trasformandosi nel furazano $CH_3(C_2N_2O)Ar$; infine reagisce coll'etilato sodico trasformandosi in un isomero solubile nelle basi; mentre il *perossido a punto di fusione basso* non reagisce nè col pentacloruro di fosforo nè coll'etilato sodico, e non può più essere in alcun modo ritrasformato nel perossido a punto di fusione alto.

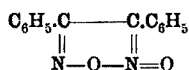
Indipendentemente da qualsiasi preconcetto sul genere di isomeria delle gliossime da cui i due *perossidi* derivano per deidrogenazione, e delle gliossime che essi, se idrogenati, possono rispettivamente fornire, ritengo che al *perossido a punto di fusione alto* si debba attribuire la formola di struttura di un ossido di furazano, cioè di un *furossano* (V)

```
     CH3.C————C.Ar
V.       ||       ||
     O=N—O—N
```

In quanto al *perossido a punto di fusione basso* si ha la scelta fra le tre seguenti formole

```
CH3.C————C.Ar        CH3.C—————C.Ar        CH3.C=---C.Ar
    ||          ||               ||               ||               |    O    |
    N—O—N=O          N—O—O—N             N<   >N
VI.                   VII.                  VIII.    O
```

ma la VI è in contrasto col fatto che detto perossido non reagisce col pentacloruro di fosforo, il quale è il reattivo dell'ossigeno extranucleare ([5]), e d'altra parte la diversità nel comportamento chimico dei due *perossidi* è troppo grande per poterla attribuire esclusivamente alla differente posizione dell'atomo di ossigeno unito al nucleo furazanico.

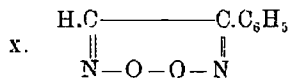
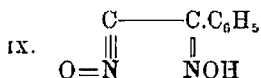
Escludendo anche la VIII, la quale è accettabile soltanto pei *perossidi* che derivano dalle diossime degli o-chinoni e non per le dios-

([5]) **Secondo H. Wieland e Semper [Ann., 358, 54 (1907)] anche il difenilfurossano**

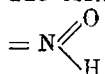
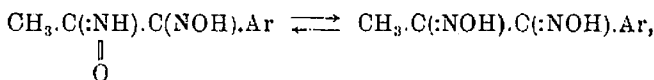
```
C6H5.C————C.C6H5
     ||           ||
     N—O—N=O
```

è desossigenato dal pentacloruro di fosforo in difenilfurazano $C_6H_5(C_2N_2O)C_6H_5$.

sime degli α-dichetoni ([6]), io preferisco, allo stato attuale della questione, la VII che è quella di un composto a ciclo esaatomico, cioè di un *vero perossido* il quale, per la sua struttura, deve essere più stabile di un ossido di furazano.

Adottando pei due *perossidi* $CH_3(C_2N_2O_2)Ar$ le formole V e VII si spiegherebbe inoltre l'analogia che il primo ed il secondo di essi hanno rispettivamente coll'ossido del nitrile dell'acido fenilossiminoacetico (IX) e col fenilperossido (X)

```
       C———C.C6H5                    H.C————C.C6H5
IX.    |||   ‖                   X.    ‖        ‖
     O=N    NOH                        N—O—O—N
```

dei quali mi sono occupato nella Nota XLII ([7]); ed infine si potrebbe prevedere l'esistenza di due dibenzoilperossidi $C_6H_5.CO(C_2N_2O_2)CO.C_6H_5$ isomeri di struttura.

Ciò premesso, siccome la β-gliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Ar$ deidrogenata dà *contemporaneamente* origine al furossano V ed al perossido VII, essa, in base alla teoria di Hantzsch e Werner, dovrebbe avere *contemporaneamente* tanto la configurazione amfi (IV) quanto la configurazione sin (I); la prima delle quali (IV) spetterebbe anche alla gliossima α perchè deidrogenata dà *esclusivamente* il furossano (V); mentre la seconda (I) spetterebbe anche alla gliossima γ perchè deidrogenata dà *esclusivamente* il perossido VII; insomma si arriverebbe a conclusioni assolutamente in contrasto coi concetti teorici sui quali è basata la teoria dell'isomeria geometrica delle diossime ([8]).

Io ritengo che i fatti da me trovati si possano interpretare facilmente ammettendo che nelle gliossime $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Ar$ uno dei due ossiminogruppi assuma verso alcuni reattivi la forma nitronica $=N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$. Allora la β-gliossima si dovrebbe rappresentare coll'equilibrio

$$CH_3.C(:NH).C(NOH).Ar \rightleftarrows CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Ar,$$
(con $=O$ legato all'azoto del gruppo $:NH$)

([6]) Green e Rowe: Soc., **103**, 897 e 2023 (1913). ([7]) Questa Gazzetta, 57, 124 (1927). ([8]) Dando ai due perossidi $CH_3(C_2N_2O_2)Ar$ le formule furossaniche V e VI si arriverebbe invece alla conclusione che alla β-gliossima spettano *contemporaneamente* le due configurazioni amfi IV e III; ecc.

mentre la α-gliossima sarebbe la nitron-ossima $CH_3.C(:NH).C(:NOH).Ar$,
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\|$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O$
e la γ-gliossima la vera diossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Ar$; cosicchè, in perfetto accordo coi risultati sperimentali, deidrogenando la β-gliossima risulterebbero contemporaneamente il furossano V ed il perossido VII, deidrogenando la α-gliossima risulterebbe unicamente il furossano V, e deidrogenando la γ-gliossima risulterebbe unicamente il perossido VII.

Su questo argomento, che si collega col problema della struttura dei sali complessi delle gliossime, mi riservo di tornare in altra occasione; ad ogni modo, indipendentemente da qualsiasi ipotesi, resta dimostrato che, passando attraverso ai due perossidi $CH_3(C_2N_2O_2)Ar$, è possibile scindere la forma β di una gliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Ar$ in due altre forme, le quali a loro volta sono capaci di rigenerarla, e questo mi pare il risultato più importante delle presenti ricerche.

Osservo infine che, adottando, come dirò più avanti, per il metilanisilfurossano la formula XIX proposta da H. Wieland, l'ossiminogruppo, il quale nelle forme β ed α delle gliossime $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Ar$ ha comportamento anormale sarebbe quello più vicino al metile; per contro, nel caso delle gliossime $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CO.R$, da me studiato nella Nota III [9], l'ossiminogruppo che ha comportamento anormale nella forma α è quello più lontano dal metile.

Sulle proprietà chimico-fisiche dei perossidi $CH_3(C_2N_2O_2)Ar$ riferirò prossimamente.

LXXIX. – **Metilfenilgliossima** $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5$. — La forma β di questa gliossima fu ottenuta da Gudeman [10], da Müller e Pechmann [11] e da Kolbe [12] facendo agire l'idrossilamina sull'acetilbenzoile $CH_3.CO.CO.C_6H_5$ o sulle due monossime $CH_3.C(:NOH).CO.C_6H_5$ e $CH_3.CO.C(:NOH).C_6H_5$; da Collet [13] per azione dell'idrossilamina sull'α-bromoetilfenilchetone $CH_3.CHBr.CO.C_6H_5$; da Ponzio e Bernardi [14] per azione del cloruro di fenildiazonio sulla metilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).H$; e da Avogadro [15] per fusione della forma α.

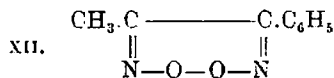
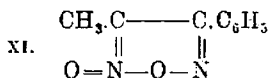
In qualsiasi modo preparata essa fonde, se perfettamente pura, a 238-39° con parziale sublimazione e leggera decomposizione, e conserva inalterato il punto di fusione anche se cristallizzata da solventi diversi o trasformata nel sale di nichel, nel diacetilderivato o nel dibenzoilde-

[9] Questa Gazzetta, **52**, II, 145 (1922). [10] Ber., **22**, 562 (1889). [11] Ber., **22**, 2129 (1889). [12] Ann., **291**, 293 (1896). [13] Bull., (3), **17**, 71 (1897). [14] Nota XVI. Questa Gazzetta, **53**, 814 (1923). [15] Nota XIX. Questa Gazzetta, **54**, 548 (1924).

rivato, e riottenuta da questi per trattamento con acido solforico diluito o per idrolisi con idrossido di sodio; cosicchè si deve escludere che essa sia una miscela di due isomeri di struttura o spaziali.

Deidrogenata con ipoclorito sodico ovvero con tetrossido di azoto, cioè in soluzione basica od in soluzione praticamente acida, fornisce una miscela di *metilfenilfurossano* (ossido del metilfenilfurazano) XI e di *metilfenilperossido* XII:

XI. $CH_3.C$———$C.C_6H_5$; ‖ ‖ ; O=N—O—N

XII. $CH_3.C$————$C.C_6H_5$; ‖ ‖ ; N—O—O—N

a) Gr. 10 di β-metilfenilgliossima sciolti in 50 cc. di idrossido di sodio al 10 % si versano in 400 cc. di ipoclorito sodico al 10 % raffreddato in ghiaccio. Si ha subito un precipitato bianco fioccoso costituito dalla miscela dei due isomeri (gr. 9,9), la quale assoggettata a ripetute cristallizzazioni dall'alcool fornisce il metilfenilfurossano. Le acque madri si addizionano di una soluzione di gr. 1 di sodio in 20 cc. di alcool, si fanno bollire per 10 minuti, quindi si versano in acqua, per il che si separa il metilfenilperossido. Si ottengono in tal modo gr. 2 di perossido e gr. 5-6 di furossano (perchè una parte di questo è trasformata dall'etilato sodico in un composto solubile nelle basi).

b) Gr. 10 di β metilfenilgliossima polverizzata, sospesa in etere anidro raffreddato in ghiaccio, si trattano con gr. 6 di tetrossido di azoto e si agita fino a soluzione. Il liquido giallo si lava con idrossido di sodio diluito [16] poi con acqua, quindi si elimina il solvente ed il residuo solido, costituito da una miscela di metilfenilfurossano e di metilfenilperossido si assoggetta al trattamento sopra descritto. Il rendimento della reazione è inferiore al teorico e si ottengono soltanto gr. 1 di perossido e gr. 4-5 di furossano.

Metilfenilfurossano (XI). — Fu ottenuto dalla β-metilfenilgliossima per deidrogenazione con ferricianuro potassico da Borsche [17], con ipoclorito sodico e con tetrossido di azoto da Avogadro [18], e cristallizza dall'alcool in aghi bianchi fusibili a 96° senza decomposizione.

Accenno qui alle sue proprietà non ancora conosciute, le quali servono a differenziarlo nettamente dal metilfenilperossido.

[16] Questo si colora intensamente in rosso-bruno perchè asporta una sostanza bruna la quale si isola acidificando ed estraendo con etere, ma che non ho potuto identificare. [17] Ber., **40**, 740 (1907). [18] Nota XIX. Questa Gazzetta, **54**, 547 (1924).

Riscaldato da solo in bagno d'olio a 130-40° [19], ovvero fatto bollire con anidride acetica o con xilene, si trasforma lentamente in metilfenilperossido p. f. 62°.

Riscaldato alla temperatura di fusione con pentacloruro di fosforo reagisce vivamente dando origine ad una miscela di metilfenilfurazano $CH_3(C_2N_2O)C_6H_5$ e di metilclorofenilfurazano $CH_3(C_2N_2O)C_6H_4Cl$.

Idrogenato col metodo di Angeli fornisce *esclusivamente* α-metilfenilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_5$, p. f. 140°; infatti, se, dopo avvenuta la riduzione e separato lo zinco rimasto inalterato, si diluisce con acqua la soluzione alcoolica, si basifica con un eccesso di idrossido di sodio e quindi si agita con cloruro di benzoile si ottiene *esclusivamente* il dibenzoilderivato della α-metilfenilgliossima $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).C_6H_5$ fusibile a 120° e già descritto da Avogadro [20].

Il metilfenilfurossano risulta *quantitativamente* anche per deidrogenazione della α-metilfenilgliossima con ipoclorito sodico; nella reazione suddetta non si forma traccia di metilfenilperossido.

Trattando una molecola di metilfenilfurossano con una soluzione bollente di due atomi di sodio in alcool assoluto si svolge ammoniaca ed il liquido si colora leggermente in giallo. Se si diluisce subito con acqua e quindi si acidifica con acido acetico, precipita una sostanza la quale cristallizzata dall'alcool si presenta in laminette bianche fusibili a 178-179° con imbrunimento e viva decomposizione:

trov. %: C 61,20; H 4,72; N 15,83.
per $C_9H_8O_2N_2$ calc. : 61,36; 4,54; 15,90.

Il metilfenilfurossano è dunque trasformato dall'etilato sodico in un *isomero* $C_9H_8O_2N_2$ solubile nelle basi [21], del quale mi occuperò in una prossima Nota.

Il p-bromoderivato del metilfenilfurossano $CH_3[O(C_2N_2O)]C_6H_4Br$, che si può ottenere soltanto indirettamente e che descriverò più avanti, ha proprietà analoghe a quelle del furossano da cui deriva.

Metilfenilperossido (XII). — Risulta contemporaneamente al metilfenilfurossano deidrogenando con ipoclorito sodico o con tetrossido di azoto la β-metilfenilgliossima; si forma riscaldando da solo il metilfenilfurossano in bagno d'olio a 130-140° ovvero facendolo bollire con anidride acetica o con xilene.

(19) La reazione non avviene in misura percettibile alla temperatura di fusione (96°). (20) Loc cit., 549. (21) L'eliminazione delle ultime tracce del metilfenilfurossano dalla sua miscela col metilfenilperossido che si ottiene deidrogenando la β-metilfenilgliossima, si fa appunto utilizzando, nel modo che già ho detto, il suo comportamento verso l'etilato sodico.

Conviene prepararlo riscaldando dolcemente per 7-8 ore in apparecchio a ricadere gr. 10 di metilfenilfurossano con gr. 50 di anidride acetica, decomponendo questa con acqua e facendo bollire la soluzione alcoolica del prodotto ottenuto, con una soluzione di gr. 1 di sodio in cc. 20 di alcool per 10 minuti. Eliminato in tal modo il furossano rimasto inalterato, si diluisce con acqua; ed il metiltenilperossido che precipita si cristallizza dall'alcool. Costituisce aghi bianchi fusibili a 62° senza decomposizione, sublimando leggermente a temperatura alquanto più elevata.

trov. %: C 61,08, H 4,56; N 15,73-15,77.

per $C_9H_8O_2N_2$ calc. : 61,36; 4.54: 15,90.

È solubile a freddo in etere, cloroformio, acetone, benzene; molto solubile a caldo e meno a freddo in alcool e ligroina; un po' solubile nell'acqua bollente; lentamente volatile col vapore.

Si scioglie senza colorazione nell'acido solforico concentrato e riprecipita inalterato per aggiunta di acqua.

Non si altera se fatto bollire con soluzione alcoolica di etilato sodico: non reagisce se scaldato alla temperatura di fusione con pentacloruro di fosforo; analoghe proprietà ha il suo p-bromoderivato che descriverò più avanti.

Idrogenato col metodo di Angeli fornisce *esclusivamente* una forma della metilfenilgliossima che chiamerò γ e che finora non ho potuto isolare allo stato puro per causa della facilità colla quale si isomerizza spontaneamente nella forma β. Diluendo con acqua la soluzione alcoolica della γ metilfenilgliossima che si ottiene riducendo il metilfenilperossido nel modo suddetto dopo filtrazione dallo zinco inalterato, essa rimane limpida, e trattata con acetato di nichel dà un precipitato giallo verdone solubile in acido acetico diluito [22] e nell'idrossido di ammonio; e con acetato ramico un precipitato verde bruno.

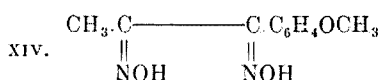
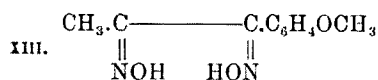
Addizionando alla soluzione della γ-metilfenilgliossima un eccesso di idrossido di sodio e trattandola con ipoclorito sodico si riottiene *quantitativamente* il metilfenilperossido dal quale la gliossima deriva senza che si formi traccia di metilfenilfurossano; agitandola con cloruro di benzoile non si ha alcun benzoilderivato.

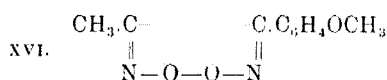
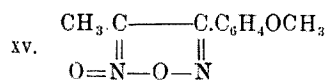
(22) Dalla soluzione acetica si separa dopo breve tempo, alla temperatura ordinaria, il sale complesso rosso scarlatto $(C_9N_9O_2N_3)_2Ni$ p. f. 239-40° della forma β già descritto nella Nota I [questa Gazzetta, 51, II, 224 (1921)]. Lo stesso sale si separa pure, a freddo, dopo un po' di tempo addizionando alla soluzione della γ-metilfenilgliossima acido acetico e acetato di nichel; mentre per ottenerlo nelle identiche condizioni dalla forma α occorre scaldare a 100° per qualche ora.

LXXX. – **Metil-p metossifenilgliossima** $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_4OCH_3$. — La forma β di questa diossima, che per brevità chiamerò β-metilanisilgliossima, fu ottenuta da Boeris ([23]) per azione del calore sulla forma α; da Borsche ([24]) per azione dell'idrossilamina sulla monossima dell'acetilanisoile $CH_3.CO.C(:NOH).C_6H_4OCH_3$; e da Ponzio e Bernardi ([25]) per azione del cloruro di p-metossifenildiazonio sulla metilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).H$.

In qualsiasi modo preparata fonde, se perfettamente pura, a 213°-214° con leggera decomposizione, e conserva tale punto di fusione anche se riottenuta per decomposizione con acido solforico diluito, del suo sale di nichel, o per idrolisi, con idrossido di sodio, del suo diacetil—, o dibenzoilderivato.

Ad essa, Tschugaeff ([26]) attribuisce la configurazione *sin* (XIII); Boeris (loc. cit.) ed H. Wieland ([27]) la configurazione *amfi* (XIV)

```
        CH3.C————C.C6H4OCH3              CH3.C————C.C6H4OCH3
XIII.       ||       ||          XIV.        ||       ||
           NOH     HON                      NOH      NOH
```

Deidrogenata con ipoclorito sodico fornisce contemporaneamente metil-p-metossifenilfurossano (metilanisilfurossano) (XV) e metil-p-metossifenilperossido (metilanisilperossido) (XVI)

```
       CH3.C————C.C6H4OCH3              CH3.C———————C.C6H4OCH3
XV.        ||       ||          XVI.        ||           ||
         O=N—O—N                            N—O—O—N
```

i quali si separano, con rendimento teorico allo stato puro, versando una soluzione di gr. 10 di β-metilanisilgliossima in 80 cc. di idrossido di sodio al 10 % in 400 cc. di una soluzione al 10 % di ipoclorito sodico raffreddata in ghiaccio. Raccogliendo dopo qualche tempo la miscela dei due isomeri ed assoggettandola a ripetute cristallizzazioni dall'alcool, si isola facilmente il metilanisilfurossano, meno solubile del metilanisilperossido, il quale si accumula nelle acque madri. Queste ultime si fanno bollire per 10 minuti con la soluzione di gr. 1 di sodio in 20 cc. di alcool, quindi si diluiscono con acqua, per il che si separa

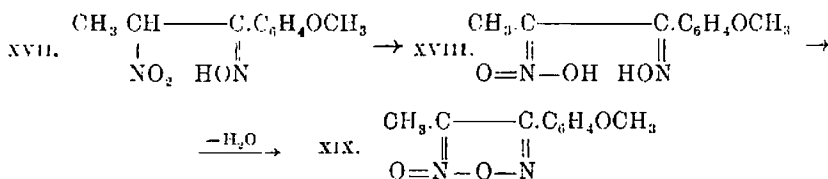
([23]) Questa Gazzetta, 23, II, 162 (1893). ([24]) Ber., 40, 742 (1907). ([25]) Nota XVI. Questa Gazzetta, 53, 815 (1923). ([26]) Ber., 41, 1682 (1908). ([27]) Ber., 36, 3021 (1903) ed Ann., 329,267 (1903).

il metilanisilperossido. Siccome il riscaldamento con etilato sodico trasforma il furossano che ancora rimane nelle acque madri in un composto solubile nelle basi, così mentre tutto il metilanisilperossido (gr. 2) contenuto nella miscela primitiva viene isolato, si ottengono soltanto gr. 6-7 di metilanisilfurossano.

Metil p-metossifenilfurossano (metilanisilfurossano) XIX. — Fu ottenuto da Boeris ([28]) sia trattando con nitrito sodico la soluzione dell'anetolo $CH_3.CH:CH.C_6H_4OCH_3$ in acido acetico glaciale, che per deidrogenazione con ferricianuro potassico della β o della α-metilanisilgliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_4OCH_3$; e da H. Wieland ([29]) per azione dell'idrossido di sodio sull'ossima dell'anisilnitroetilchetone (anetolnitrossima) $CH_3\,CH(NO_2).C(:NOH).C_6H_4OCH_3$.

Boeris (loc. cit.) gli attribuisce la struttura XVI; H. Wieland (loc. cit.) gli attribuisce invece la XIX, che io adotto perchè in accordo coi risultati delle mie esperienze e con la interpretazione che quest'ultimo Autore dà alla reazione per la quale esso prende origine dalla nitrossima XVII attraverso all'acido nitronico XVIII

$$\text{XVII.}\ \begin{array}{ccc} CH_3\,CH & \text{——} & C.C_6H_4OCH_3 \\ | & & \| \\ NO_2 & & HON \end{array} \longrightarrow \text{XVIII.}\ \begin{array}{ccc} CH_3.C & \text{——} & C.C_6H_4OCH_3 \\ \| & & \| \\ O{=}N{-}OH & & HON \end{array} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{-H_2O}\ \text{XIX.}\ \begin{array}{ccc} CH_3.C & \text{——} & C.C_6H_4OCH_3 \\ \| & & \| \\ O{=}N & {-}O{-} & N \end{array}$$

Preparato per deidrogenazione della β-metilanisilgliossima con ipoclorito sodico, e separato dal metilanisilperossido col procedimento su descritto, ovvero per deidrogenazione con ipoclorito sodico della α-metilanisilgliossima (nel qual caso si ha senz'altro puro) e cristallizzato dall'alcool si presenta in aghi perfettamente bianchi fusibili a 99° senza decomposizione ([30]).

Conforme ai dati di Boeris ([31]) fornisce un *bromo-derivato* $CH_3[O(C_2N_2O)]C_6H_3(OCH_3)Br$ fusibile a 109-10°; ed un *nitro-derivato* CH_3

([28]) Questa Gazzetta, 23, II, 173, 181, 185, (1893). ([29]) Ann., 329, 263 (1903). ([30]) *Boeris* (loc. cit.), dà come punto di fusione 97° ed accenna anche ad una *modificazione* gialla. Questa, che risulta soltanto dall'anetolo, non è che il furossano impuro per tracce di una sostanza colorante, la quale si elimina facilmente sciogliendo il prodotto giallo in acido acetico glaciale addizionato di un po' di acido cloridrico concentrato e di cloruro stannoso, scaldando per qualche tempo su bagno d'acqua bollente e quindi riprecipitandolo con acqua. ([31]) Questa Gazzetta, 23, II, 175, 176, 177, 193 (1893).

$[O(C_2N_2O)]C_6H_3(OCH_3)(NO_2)$ fusibile a 88-89°; idrogenato col metodo di Angeli dà la *α-metil-p-metossifenilgliossima* (α-metilanisilgliossima) $CH_3.C(:NOH)C(:NOH).C_6H_4OCH_3$ fusibile a 125°. Di quest'ultima ho avuto occasione di preparare anche il sale di nichel ed il dibenzoilderivato.

Il *sale di nichel* si ottiene diluendo con acqua la soluzione alcoolica contenente il prodotto di idrogenazione del furossano, filtrando per separare lo zinco inalterato, basificando leggermente con idrossido di ammonio diluito e trattando con acetato di nichel al 20 %. Costituisce un precipitato amorfo giallo-chiaro, solubile in acido acetico diluito [32]. Da esso per trattamento con acido solforico diluito ed estrazione con etere si ha la α-metilanisilgliossima, il cui *dibenzoilderivato* $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOCOC_6H_5).C_6H_4OCH_3$, non ancora descritto, preparato per benzoilazione con cloruro di benzoile in soluzione basica, cristallizza dall'alcool in prismetti bianchi fusibili a 157-58°, ed è solubile a freddo in cloroformio; molto a caldo e meno a freddo in benzene e acetone; poco a caldo e pochissimo a freddo in alcool ed etere; quasi insolubile anche a caldo in ligroina.

trov. %: N 6,55.
per $C_{24}H_{20}O_5N_2$ calc. : 6,73.

La α-metilanisilgliossima deidrogenata con ipoclorito sodico fornisce *esclusivamente* metilanisilfurossano e neppure traccia di metilanisil perossido.

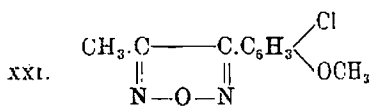
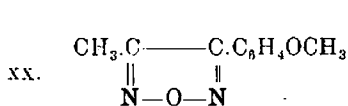
Essa avrebbe secondo Boeris [33] la configurazione *sin* XIII.

Conforme ai dati di H. Wieland e Semper [34] il metilanisilfurossano riscaldato con soluzione metilalcoolica di idrossido di potassio [35] si isomerizza in un composto solubile nelle basi, da essi considerato come 1-anisil-2-isonitroso isossazolina, ma al quale, come dirò in una prossima Nota, si deve attribuire un'altra struttura.

Secondo i suddetti Autori [36] il metilanisilfurossano riscaldato con pentacloruro di fosforo viene desossigenato in metil-p-metossifenilfurazano (metilanisilfurazano) XX, ulteriormente trasformato dal cloro che

[32] Da questa soluzione riscaldata su bagno di acqua bollente, si separa dopo qualche tempo il sale complesso rosso-scarlatto $(C_{10}H_{11}O_3N_2)_2Ni$ della β-metilanisilgliossima, fusibile a 224° e da me già descritto nella Nota XVI [questa Gazzetta, 53, 816 (1923)]. [33] Questa Gazzetta, 23, II, 177 (1893). [34] Ann., 358, 64 (1907).
[35] La reazione si effettua più convenientemente con una soluzione alcoolica di etilato sodico. [36] Ann., 358, 55 (1907).

si mette in libertà, in metil-p metossiclorofenilfurazano (metilcloroanisilfurazano) XXI

$$\text{XX.}\quad \begin{array}{c} CH_3.C\text{———}C.C_6H_4OCH_3 \\ \Vert \qquad\quad \Vert \\ N\text{—}O\text{—}N \end{array} \qquad\qquad \text{XXI.}\quad \begin{array}{c} CH_3.C\text{———}C.C_6H_3\begin{array}{l} Cl \\ OCH_3 \end{array} \\ \Vert \qquad\quad \Vert \\ N\text{—}O\text{—}N \end{array}$$

Ripetendo questa esperienza ho potuto isolare dal prodotto della reazione anche il metilanisilfurazano, il quale cristallizzato dagli eteri di petrolio, si presenta in laminette bianche fusibili a 62° conforme ai dati di Boeris ([37]) ed ho in tal modo dimostrata l'esattezza dell'interpretazione data dai suddetti Autori.

Alle proprietà finora note del metilanisilfurossano e dei suoi derivati sono da aggiungersi le seguenti da me trovate.

Il metilanisilfurossano p. f. 99° scaldato da solo a 130-140° in bagno d'olio, o fatto bollire con anidride acetica o con xilene si trasforma lentamente in metilanisilperossido p. f. 78° ([38]).

Il metilbromoanisilfurossano p. f. 109° riscaldato da solo in bagno d'olio a 130-140°, o fatto bollire con anidride acetica, si trasforma lentamente in metilbromoanisilperossido p. f. 113-114°; riscaldato con soluzione alcoolica di sodio si isomerizza in un composto solubile nelle basi e fusibile a 180° con viva decomposizione; riscaldato alla temperatura di fusione con pentacloruro di fosforo reagisce vivamente.

Il metilnitroanisilfurossano p. f. 88° riscaldato da solo in bagno di olio a 130-140°, o fatto bollire con anidride acetica, si trasforma lentamente in metilnitroanisilperossido p. f. 110-111°; riscaldato alla temperatura di fusione con pentacloruro di fosforo reagisce vivamente perdendo un atomo di ossigeno e trasformandosi in metil-p-metossinitrofenilfurazano (metilnitroanisilfurazano) $CH_3(C_2N_2O)C_6H_3(OCH_3)(NO_2)$, il quale cristallizzato dall'alcool si presenta in prismi leggermente giallognoli, fusibili a 96-97° conforme ai dati di Boeris ([39]).

Metil-p-metossifenilperossido (metilanisilperossido) (XVI). — Risulta assieme al metilanisilfurossano deidrogenando la β-metilanisilgliossima con ipoclorito sodico; si forma riscaldando da solo in bagno d'olio a 130-40° il metilanisilfurossano o facendo bollire quest'ultimo con anidride acetica o con xilene.

([37]) Questa Gazzetta, **23**, II, 186 (1893). ([38]) La trasformazione non ha luogo in modo percettibile alla temperatura di fusione. ([39]) Questa Gazzetta, **23**, II, 188 (1893).

Conviene prepararlo riscaldando dolcemente per 6-8 ore in apparecchio a ricadere gr. 10 di metilanisilfurossano con 50 gr. di anidride acetica, versando il prodotto della reazione in acqua, raccogliendo dopo riposo la sostanza solida, facendola bollire per 10 minuti con una soluzione di gr. 1 di sodio in 20 cc. di alcool, quindi diluendo con acqua. Il metilanisilperossido che in tal modo si separa con un rendimento di circa il 50 %, purificato per cristallizzazione dall'alcool si presenta in grossi prismi bianchi fusibili a 78°-79° senza decomposizione e con leggera sublimazione.

trov. %: N 13,64.
per $C_{10}H_{10}O_3N_2$ calc. : 13,59.

È solubile a freddo in etere, cloroformio, acetone, benzene; molto a caldo e poco a freddo in alcool; discretamente a caldo e pochissimo a freddo in ligroina.

Si scioglie un po' nell'acqua bollente ed in tracce nell'acqua fredda; non è volatile col vapore.

Riscaldato alla temperatura di fusione con pentacloruro di fosforo non reagisce; fatto bollire con soluzione alcoolica di etilato sodico non si altera [40].

Metil-p-metossi-bromofenilperossido (metilbromoanisilperos.) $CH_3(C_2N_2O_2)C_6H_3(OCH_3)Br$. — Si forma riscaldando per alcune ore in bagno d'olio a 130-40° il metilbromoanisilfurossano p. f. 109°; ovvero facendo bollire a lungo la soluzione di quest'ultimo nell'anidride acetica, ed eliminando il furossano rimasto inalterato mediante l'etilato sodico, il quale lo trasforma nel composto solubile nelle basi di cui ho già parlato.

Conviene prepararlo trattando il metilanisilperossido sciolto in acido acetico glaciale colla quantità teorica di bromo e riscaldando leggermente. Cristallizza dall'alcool in prismi bianchi fusibili a 115°-16° senza decomposizione.

trov. %: N 9,72; Br 28,02.
per $C_{10}H_9O_3N_2Br$ calc. : 9,82; 28,03.

È solubile a freddo in cloroformio, benzene, acetone; discretamente a caldo e poco a freddo in alcool ed in etere; un po' solubile a caldo e pochissimo a freddo in acqua ed in ligroina.

Fatto bollire con soluzione alcoolica di etilato sodico non si altera;

[40] Il metilanisilfurossano è invece trasformato dell'etilato sodico in un isomero solubile nelle basi, ed è appunto utilizzando questa differenza di comportamento che si può facilmente eliminare quella parte di furossano che rimane mescolata col perossido.

riscaldato alla temperatura di fusione con pentacloruro di fosforo non reagisce.

Metil-p-metossinitrofenilperossido (metilnitroanisilperossido) $CH_3(C_2N_2O_2)C_6H_3(OCH_3)(NO_2)$. — Si ottiene scaldando per alcune ore a 130-40° in bagno d'olio il metilnitroanisilfurossano, p. f. 88-89°, ovvero facendolo bollire a lungo con anidride acetica ([41]). Cristallizzato dall'alcool si presenta in aghi giallognoli fusibili a 112° senza decomposizione.

trov. %: N 16,54.
per $C_{10}H_9O_5N_3$ calc. : 16,73.

È solubile a freddo in etere, benzene, acetone, cloroformio; discretamente a caldo e poco a freddo in alcool; poco a caldo e pochissimo a freddo in acqua ed in ligroina.

Riscaldato alla temperatura di fusione con pentacloruro di fosforo non reagisce; fatto bollire con soluzione di etilato sodico si altera.

LXXXI. – **β-Metil-p-bromofenilgliossima** $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_4Br$. — In una soluzione di gr. 15 di sodio in 250 gr. di alcool assoluto si introducono gr. 50 di etil-p-bromofenilchetone $CH_3.CH_2.CO.C_6H_4Br$ ([42]) e gr. 50 di nitrito di amile, raffreddando semplicemente con acqua. Il liquido si colora in giallo e tosto comincia a separarsi il sale sodico giallo rossastro della monossima $CH_3.C(:NOH).CO.C_6H_4Br$. Dopo 12 ore, si diluisce con acqua in modo da sciogliere detto sale, si addizionano gr. 20 di idrossido di sodio e gr. 32 di cloridrato di idrossilamina sciolti in poca acqua e si lascia un giorno in riposo alla temperatura ordinaria. Allora si acidifica con acido acetico, per il che si separano poco a poco cristalli, i quali raccolti e lavati bene con acqua si sciolgono a caldo in molto alcool acquoso addizionato di acido acetico diluito e si trattano con acetato di nichel. Precipita così il sale di nichel della gliossima, giallo-aranciato, il quale raccolto e purificato per riscaldamento con alcool, ove è insolubile, si decompone poi con acido solforico diluito in presenza di molto etere. Eliminato quest'ultimo si cristallizza il residuo dall'alcool e si ottiene in tal modo la *metil-p-bromofenilgliossima* $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_6H_4Br$ in aghi bianchi fusibili a 223-24° con leggera decomposizione.

trov. %: Br 31,15.
per $C_9H_9O_2N_2Br$ calc. : 31,10.

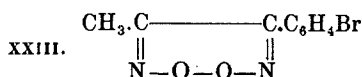
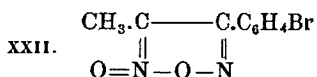
([41]) La nitrazione diretta con acido nitrico di varia densità del metilanisilperossido dà origine ad un composto fusibile a 138-139° il quale contiene più azoto del nitroperossido e che non ho identificato. ([42]) Ottenuto colla reazione di Friedel e Kraft da cloruro di propionile e bromobenzene.

È poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in alcool, cloroformio, benzene, etere; solubile a freddo in acetone; quasi insolubile in ligroina.

Per la sua proprietà di dare un sale di nichel insolubile a caldo in acido acetico diluito questa gliossima deve essere considerata come una forma β ([43]).

Deidrogenata con ipoclorito sodico, ovvero con tetrossido di azoto fornisce contemporaneamente metil-p-bromofenilfurossano (XXII) e metil-p-bromofenilperossido (XXIII):

XXII. $CH_3.C$——$C.C_6H_4Br$ / ‖ ‖ / O=N—O—N

XXIII. $CH_3.C$——$C.C_6H_4Br$ / ‖ ‖ / N—O—O—N

che conviene preparare versando la soluzione della gliossima in idrossido di sodio al 10 % in una soluzione di ipoclorito di sodio al 10 % raffreddata in ghiaccio, per il che precipita subito, e con rendimento teorico, la miscela dei due isomeri, i quali si isolano poi con un procedimento analogo a quello già descritto per la metilfenilgliossima.

Metil-p-bromofenilfurossano $CH_3[O(C_2N_2O)]C_6H_4Br$. — Cristallizzato dall'alcool si presenta in lamine bianche fusibili a 108-109° senza decomposizione.

trov. %: Br 31,64.
per $C_9H_7O_2N_2Br$ calc. : 31,34.

È solubile a freddo in etere, cloroformio, acetone, benzene; molto a caldo e poco a freddo in alcool e in ligroina.

Fatto bollire dolcemente con anidride acetica si trasforma lentamente in metil-p-bromofenilperossido; riscaldato per qualche minuto con soluzione alcoolica di etilato sodico si isomerizza in un composto solubile nelle basi e che cristallizza dall'alcool in laminette bianche fusibili a 179° con viva decomposizione; riscaldato alla temperatura di fusione con pentacloruro di fosforo reagisce vivamente.

([43]) Secondo Kohler [Am. Chem. Journ., 41, 423 (1909)] per azione dell'idrossilamina sul metil-p-bromofenildichetone $CH_3.CO.CO.C_6H_4Br$ risulta un composto che egli considera come la corrispondente diossima e che cristallizzato dall'alcool amilico fonde a 237°. I dati forniti dal suddetto Autore sono insufficenti per stabilire se si tratta dello stesso composto da me ottenuto nel modo su riferito.

Metil-p-bromofenilperossido $CH_3(C_2N_2O_2)C_6H_4Br$. — Cristallizza dall'alcool acquoso in aghi bianchi fusibili a 88-89° senza decomposizione.

trov. %: Br 31,45.

per $C_9H_7O_2N_2Br$ calc. : 31,34.

È solubile a freddo nei comuni solventi organici, eccetto la ligroina.

Riscaldato alla temperatura di fusione con pentacloruro di fosforo non reagisce; fatto bollire con soluzione alcoolica di etilato sodico non si altera.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Gennaio 1928

NATTA G. — Costituzione degli idrossidi ed idrati. - Nota I.

Scopo del presente lavoro è di portare un modesto contributo alla conoscenza della intima costituzione dei composti contenenti dell'acqua combinata. Mi sono valso a questo fine dei moderni metodi di indagine che si basano sull'impiego dei raggi X per l'esame della intima struttura cristallina e per la determinazione delle grandezze atomiche.

Ho cercato di affrontare il problema in tutta la sua ampiezza e perciò ho studiato non solo i semplici composti dell'ossidrile coi metalli che, a scanso di equivoci, indicherò d'ora innanzi soltanto col nome di idrossidi, ma ho anche esaminato dei composti più complessi, che contengono l'acqua sotto forma coordinata o di cristallizzazione. Ho limitato soltanto a questi ultimi, per evitare confusioni con gli idrossidi, il nome generico di idrati.

La numerosa famiglia degli idrati e degli idrossidi non sembra essere stata sinora da parte degli studiosi della intima struttura dei cristalli, oggetto dell'attenzione che meriterebbero alcuni degli interessanti problemi che si riconnettono alla loro costituzione molecolare. Sebbene questa si rispecchi, come è noto, nell'architettura dei reticoli e sia deducibile dalla posizione degli atomi costituenti l'edificio reticolare, ciononostante sono scarsi e frammentari i lavori condotti coi metodi röntgenografici, in contrasto con quanto è stato fatto e tentato, sempre riguardo alla costituzione degli idrati, mediante l'impiego di altri, meno adatti, metodi di indagine.

Tra i lavori röntgenografici sulla struttura degli idrossidi debbo ricordare quelli di G. R. Levi (1), di Aminoff (2), di A. Reina (3) sugli idrossidi di magnesio, di manganese e di calcio, di Posnjak e Forster sugli idrossidi stannici (4) e di Gottfried e Mark (5) sull'idrossido di zinco.

Nel campo più esteso degli idrati non sono stati esaminati che pochissimi composti: gli allumi (6) il bromato di zinco esadrato (7), il nitrato di uranile pure esaidrato (8). Ma tutti questi ultimi lavori sono limitati alla determinazione geometrica della struttura cristallina e non sono conclusivi per quanto riguarda la coordinazione delle molecole di acqua, la loro posizione nel reticolo e le loro dimensioni. Anche per gli idrossidi non sone state determinate le dimensioni dell'ione ossidrile ed il suo comportamento dal punto di vista dell'isomorfismo e della morfotropia.

Sebbene in precedenti comunicazioni abbia già riferito su di alcuni miei lavori röntgenografici sulla costituzione di certi idrossidi metallici e precisamente di quelli di cadmio, nichelio (9), ferro (10) e cobalto bivalenti (11) dell'idrossido di stronzio ottoidrato (12) e sia prossima una mia nota sull'idrossido di cobalto trivalente e sui suoi prodotti di disidratazione, ciononostante la varietà dei problemi che si riconnettono alla posizione dell'acqua e dell' ione ossidrile nei reticoli dei cristalli, mi inducono a raccogliere in questa nota le osservazioni ed i dati che ho tratti da un più attento esame dei fotogrammi e da un più accurato calcolo delle loro intensità relative. Calcolo che ho ripreso allo scopo di determinare la posizione esatta dell'ossigeno nel reticolo, per poterne stabilire le dimensioni e sopratutto per determinare se l'ione O^{--} degli ossidi si ritrovi geometricamente invariato negli idrati, fungendo in questi l'idrogeno da ione negativo, oppure se l'ione ossidrile si presenti con una propria configurazione elettronica, caratterizzata da una speciale « sfera di azione ». È noto infatti che lo stesso elemento assume dimen-

(1) *G. R. Levi*, Giornale di Chim. Ind. Applicata, 6, 333 (1924); *G. R. Levi* e *A. Ferrari*, Rend. Accad. Lincei (33), 5. 100 (1921). (2) *G. Aminoff*, Geol. Fören. Stockholm Förh., 41, 407, 534 (1919); Z. Krist, 56, 506 (1921). (3) *A. Reina*, Rend. Accad. Lincei (5), 5, 1008 (1927). (4) *Forster*, Phys. Zeit., 28, 151 (1927). (5) *C. Gottfried* e *H. Mark*, Z. Kryst., 56, 416 (1927). (6) *Vegard*, Ann. Phys., 54, 146 (1918); *de Smedt* e *Keesson*, Z. Kryst., 62, 312 (1925). (7) *Broomé*, Z. Kryst., 62, 325 (1925). (8) *Clark*, J. Am. Chem., 46, 372 (1924); *Pauling* e *Dickinson*, Jour. Amer. Chem. Soc., 46, 1615 (1924). (9) *G. Natta*, Rend. Accad. Lincei, 6 (2), 495 (1925). (10) *G. Natta* e *A Casazza*, Rend. Accad. Lincei, 6 (5), 803 (1927). (11) *G. Natta* ed *A. Reina*, Rend. Accad. Lincei, 6 (4), 48 (1926). (12) *G. Natta*, Giorn. Chim. Ind. Applicata, 9, 420 (1927).

sioni diverse in ioni a carica diversa e si è visto ioni complessi apparire con dimensioni reticolari caratteristiche, pur mantenendo ognuno dei suoi atomi costituenti le dimensioni che possiede allo stato di ione semplice di egual valenza.

La incerta struttura del ghiaccio, nel cui reticolo non ancora sono note la posizione e le dimensioni dell'idrogeno, le scarse nozioni röntgenografiche sull'acqua di cristallizzazione, la mancanza di sicuri dati sulla sfera di azione dell'atomo di idrogeno, giustificano il mio tentativo di affrontare questi problemi attraverso un attento esame coi raggi X di alcuni idrati metallici.

Descrivo dapprima la serie degli idrossidi che appare strutturalmente più semplice, quella degli idrossidi dei metalli bivalenti.

STRUTTURA DEGLI IDROSSIDI DEI METALLI BIVALENTI.

Secondo i dati della vecchia cristallografia, la quasi totalità degli idrossidi studiati dei metalli bivalenti cristallizzerebbe o nel sistema esagonale o in quello rombico. La classe degli idrossidi esagonali (o romboedrici) comprenderebbe quelli di magnesio, calcio, manganese e cadmio. L'altra classe, degli idrossidi rombici, comprenderebbe quelli di cobalto e zinco. Per quest'ultimo è stata descritta pure una modificazione monometrica. Solo l'idrossido di bario apparirebbe monoclino, mentre nulla è detto nella letteratura riguardo agli altri idrossidi.

In un mio recente lavoro [11] ho dimostrato che l'idrossido di cobalto è romboedrico e non rombico come era stato descritto da De Schulten ed ho accertato inoltre che l'ipotesi di tale autore non può attribuirsi ad un dimorfismo di questo composto. Ho pure dimostrato che alla classe degli idrossidi romboedrici appartengono oltre a quelli di magnesio, manganese e calcio anche quelli di cadmio, di nichelio [9], e quello ferroso [10].

Dall'esame coi raggi X credo inoltre di poter affermare, dall'aspetto dei fotogrammi delle polveri, ricchissimi di linee, che gli idrossidi di rame, di piombo, di bario e di stronzio anidri hanno tutti una bassa simmetria non superiore alla rombica. Anche la modificazione dell'idrossido di berillio ottenuta per invecchiamento della forma amorfa, sembra possedere una bassa simmetria. Il berillio anche qui si scosterebbe, come al solito, dai metalli del suo sottogruppo coi quali non è isomorfo, avvicinandosi per le sue proprietà all'alluminio. Il piccolo diametro dell'ione berillio, non superiore ai 0,3-0,4 Å e perciò assai vicino a quello

dell'alluminio, non può permettere l'isomorfismo con gli altri ioni bivalenti di dimensioni molto maggiori.

La struttura cristallina degli idrossidi romboedrici riferita ad una cella ortorombica contenente una molecola viene definita dalle seguenti coordinate degli atomi Me=(0 0 0); (OH)=($^1/_3$ $^2/_3$ u), ($^2/_3$ $^1/_3$ —u) (*).

Rimangono ancora delle incertezze sul valore esatto di u, che secondo Aminoff sarebbe per la brucite 0,22 e che secondo i miei lavori preliminari risulterebbe per gli idrossidi di nichelio, cadmio, cobaltoso

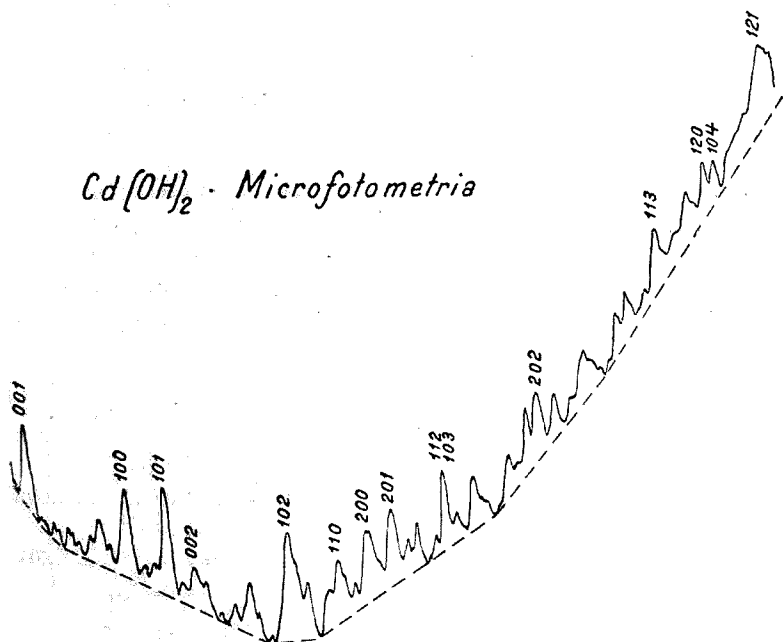



FIG. 1.

e ferroso un poco superiore e compreso tra 0,25 e 0,33. Allo scopo di determinare con maggiore esattezza il valore del parametro u ho ripreso il calcolo delle intensità teoriche delle radiazioni riflesse dalle singole faccie dei cristalli e le ho paragonate a quelle sperimentali registrate mediante un microfotometro di Kipp e Zonen (vedasi tabelle 1, 2, 3 [13]).

La fig. 1 rappresenta la curva fotometrata dell'intensità del fotogramma dell'idrato di cadmio.

[13] Le tabelle n. 1, 2, 3 furono calcolate con la collaborazione di E. Casazza.

Mentre nei lavori precedenti avevo nel calcolo impiegata la nota formula) (9):

$$I = \frac{1 + \cos^2\theta}{2} \cdot \frac{M}{Q \cos\frac{\theta}{2}} \sum_1^n{}_s N_s \, e^{-2\pi i(hx_s + ky_s + lz_s)}$$

ho ora per semplicità indicato nella tabella i valori di I calcolati con la formula semplificata:

$$I = \sum_1^n{}_s N_s \, e^{-2\pi i(hx_s + ky_s + lz_s)}$$

che indica il prodotto dei piani cooperanti per il fattore di struttura e che in pratica appare sufficientemente approssimata, specialmente nel confronto delle linee aventi angoli di riflessione poco diversi. Però a differenza dei miei primi lavori, nei quali avevo calcolato il potere diffusivo N_s dell'atomo s proporzionale al suo numero atomico (il che equi-

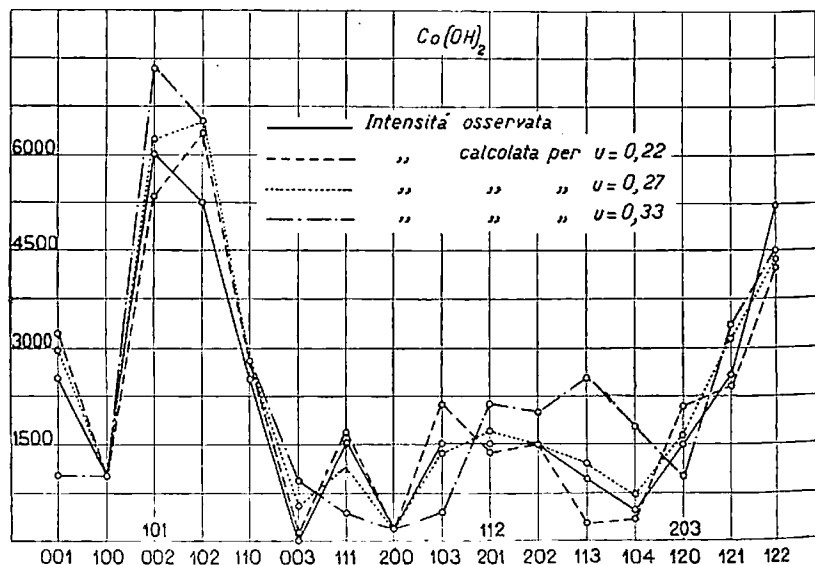



Fig. 2.

vale a supporre gli atomi allo stato neutro) ho ora supposto N_s uguale al numero degli elettroni non nucleari rispettivamente dell'ione metal-

lico e dell'ione ossigeno bivalente. Ho supposto perciò che le posizioni del reticolo indicate in (*) siano rispettivamente occupate dall'ione Me^{++} e dall'ione O^{--}. Quest'ultimo riceverebbe così un elettrone dall'atomo metallico e l'altro dall'idrogeno.

Il paragone tra le intensità osservate (unite in fig. con tratto pieno) e quelle calcolate (collegate da linee tratteggiate) appare più facile osservando i diagrammi delle figg. 2, 3, 4 nei quali per ognuna delle faccie, disposte nell'ordine degli angoli di riflessione crescenti, sono indicate come ordinate le corrispondenti intensità.

I dati del tutto analoghi corrispondenti all'idrossido ferroso furono pubblicati in altra nota.

Per tutti gli idrossidi esaminati si osserva che il parametro u deve essere alquanto superiore al valore $^2/_9$ supposto da Aminoff per la brucite. Pure Reina per l'idrossido di calcio ([11]) calcola un valore più alto. Tale parametro risulterebbe maggiore per gli idrossidi dei metalli aventi maggior diametro ionico, sarebbe vicino e leggermente superiore a 0,27 per gli idrossidi di calcio e di cadmio, circa 0,26 per quello ferroso, prossimo a 0,25 per quelli di nichelio e cobalto. Per l'idrossido di magnesio, avendo questo metallo allo stato di ione un diametro minore dei

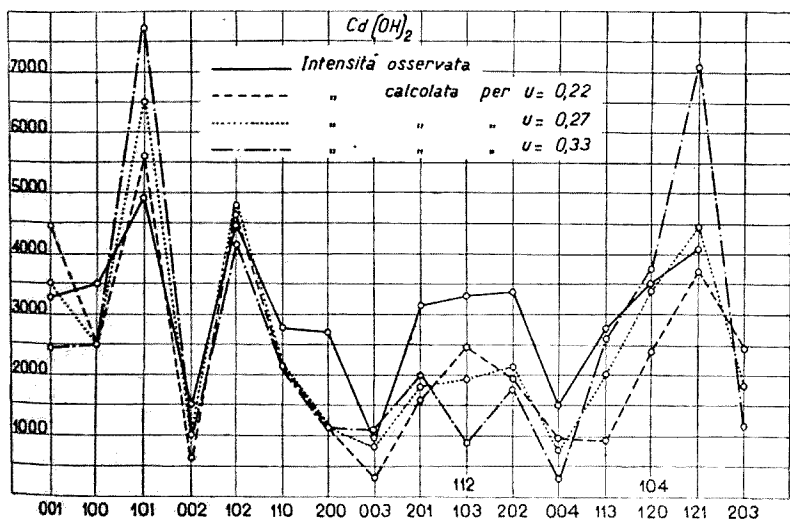



FIG. 3.

precedenti, appare probabile un valore di u eguale o leggermente più piccolo di 0.25 e perciò simile a quello proposto da Aminoff.

Nelle mie prime note sugli idrossidi di cobalto, nichelio e cadmio, avevo posto come diametri dei rispettivi metalli i valori proposti da Bragg ([14]) che erano allora generalmente applicati. I posteriori e recenti lavori di Goldschmidt ([15]) e di Ferrari ([16]), basati sul valore del

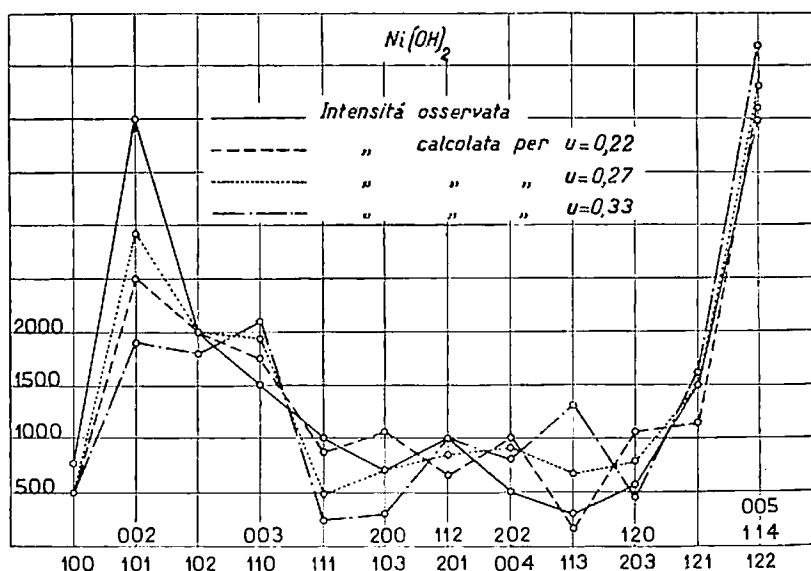



FIG. 4.

diametro dell'ossigeno ione calcolato da Vasastjerna ([17]), hanno dimostrato inesatti i diametri di Bragg, che erano stati calcolati partendo dal presupposto errato che fossero i diametri degli atomi neutri identici a quelli dei corrispondenti ioni.

Assumendo i diametri atomici indicati da Goldschmidt si osserva che presentano struttura romboedrica soltanto gli idrossidi dei metalli che allo stato di ioni bivalenti hanno dimensioni comprese tra 0,78 ed 1,10 Å. Unica eccezione farebbe l'idrossido di zinco che come è noto cristallizza nel sisteme rombico. Per l'ione zinco bivalente il Goldschmidt assume come raggio 0,83 Å. Ritengo che questo valore non sia applicabile a i composti ossigenati dello zinco. Il Goldschmidt lo ha de-

([14]) *W. L. Bragg*, Phyl. Mag., **40**, 1, 69 (1920). ([15]) *V. M. Goldschmidt*, Geoch. Verteilungsgesetze d. Elem. Norske Vid. Akad., **7** (1926). ([16]) *A. Ferrari*, Nuovo Cimento, **4**, 39 (1927). ([17]) *J. A. Wasastjerna*, Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math., I, 38, 22 (1923).

terminato osservando la differenza di dimensioni reticolari tra il fluoruro di magnesio e quello di zinco ed assumendo come raggio dello zinco-ione quello che si ottiene aumentando il valore dell'ione magnesio della differenza tra le distanze Zn-F ed Mg-F, dedotte dai due reticoli dei fluoruri. Non bisogna dimenticare che i composti fluorurati non sono i più adatti per la determinazione dei diametri atomici e che in moltissimi casi i valori che così si calcolano sono molto diversi da quelli osservati dai composti col cloro, coll'ossigeno, ecc. (ad es., per il litio si calcola dal cloruro un raggio di 0,78 Å dal fluoruro 0,68; per l'argento dall'AgF 1,13, dall'AgCl 1,03 Å).

TABELLA I. - $Cd(OH)_2$.

hkil	I osserv.	$I\|_{10}$ Calcolata				
		u = 0,22	u = 0,25	u = 0,27	u = 0,29	u = 0,33
0001	mf	444	399	352	324	244
$10\bar{1}0$	mf	249	249	249	249	249
$10\bar{1}1$	ff	561	654	641	707	764
0002	dd	43	48	55	56	93
$10\bar{1}2$	f	465	470	479	462	424
$11\bar{2}0$	md	116	116	116	116	116
0003	d	33	55	74	98	113
$20\bar{2}1$	mf	153	165	173	178	193
$10\bar{1}3$ / $11\bar{2}2$	mf	242	215	093	173	88
$20\bar{2}2$	mf	195	204	207	200	183
0004	dd	109	104	93	81	31
$11\bar{2}3$	md	92	150	202	269	309
$12\bar{3}0$ / $10\bar{1}4$	mf	240	338	355	357	366
$12\bar{3}1$	f	367	385	446	476	705
$20\bar{2}3$	m	246	210	198	153	113

I diametri atomici degli ioni nichelio, ferro, cobalto, calcio, magnesio, sono stati calcolati dagli ossidi, è utile perciò per rendere confrontabili i diversi composti determinare anche per gli altri metalli il

diametro dai loro composti coll'ossigeno. Il Goldschmidt ritiene non applicabile allo scopo l'ossido di zinco perchè cristallizza nella classe della blenda che ha un reticolo non ionico. Non condivido in ciò le ipotesi di Goldschmidt perchè ritengo che non si possa affermare che se un composto non è ionico non debbano esserlo tutti quelli che cristallizzano con reticolo simile. Conosciamo, ad es., numerosi composti intermetallici, certamente non ionici (CdZn, CdAg, ecc.), aventi reticolo cubico tipo cloruro di cesio, mentre nessuno mette in dubbio che il cloruro di cesio sia un composto ionico.

TABELLA II. - $Ni(OH)_2$.

hkil	I osserv.	I_{110} Calcolata				
		u = 0,22	u = 0,25	u = 0,27	u = 0,29	u = 0,33
$10\bar{1}0$	m	49	49	49	42	49
$10\bar{1}1$ } 0002	fff	248	270	287	308	356
$10\bar{1}2$	ff	198	199	202	196	181
$11\bar{2}0$ } 0003	f	176	183	191	202	207
$11\bar{2}1$	mf	81	62	47	31	23
$10\bar{1}3$ } $20\bar{2}0$	m	104	87	70	53	30
$20\bar{2}1$ } $11\bar{2}2$	mf	65	71	78	81	101
0004 } $20\bar{2}2$	md	119	109	108	101	82
$11\bar{2}3$	d	17	43	73	112	137
$20\bar{2}3$ } $12\bar{3}0$	md	104	90	77	65	45
$12\bar{3}1$	f	117	130	140	143	137
$12\bar{3}2$ } $11\bar{2}4$ } 0005	fff	410	425	432	443	472

Il migliore metodo per determinare se il legame tra atomi è o non è ionico è quello del calcolo delle intensità dei fotogrammi coi raggi X,

metodo che però non può dare sicuri risultati che soltanto quando non è troppo elevato il peso atomico dei componenti· Vi sono altri metodi chimico-fisici che possono dare indizi importanti per lo stesso scopo, ad es., la determinazione del calore di formazione, che in generale è più forte per i composti ionici e che per l'ossido di zinco è abbastanza elevato.

TABELLA III. – $Co(OH)_2$.

hkil	I osserv.	I_{10} Calcolata				
		u = 0,22	u = 0,25	u = 0,27	u = 0,29	u = 0,33
0001	f	319	264	213	178	95
$10\bar{1}0$	mf	97	97	97	97	97
0002 } $10\bar{1}1$	fff	522	584	621	644	734
$10\bar{1}2$	ff	631	642	648	652	658
$11\bar{2}0$	f	273	273	273	273	273
0003	—	9	26	44	70	87
$11\bar{2}1$	mf	168	140	113	66	50
$20\bar{2}0$	dd	20	20	40	20	20
$10\bar{1}3$	mf	219	178	135	131	43
$20\bar{2}1$ } $11\bar{2}2$	mf	137	152	169	171	217
$20\bar{2}2$	mf	150	150	150	147	200
$12\bar{2}3$	m	27	74	124	196	244
$10\bar{1}4$	md	21	29	42	67	171
$12\bar{3}0$ } $20\bar{2}3$	mf	218	175	157	132	90
$12\bar{3}1$	f	238	269	310	296	330
$12\bar{3}2$	ff	426	432	436	449	456

Dall'ossido di zinco si calcolerebbe per lo zinco-ione un raggio di 0,61 Å, mentre dallo stesso fluoruro si calcolerebbe direttamente un raggio di 0,71 Å.

Ritengo perciò che il diametro dello ione-zinco sia inferiore al valore 0,83 supposto da Goldschmidt e sia probabilmente vicino a 0,70 Å

come lo conferma la mancanza di isomorfismo dell'idrato di zinco con quelli di magnesio e di ferro.

Che il diametro dello zinco non sia eguale a quello del ferro bivalente ma ne sia inferiore e sia più simile a quello del magnesio, lo si può anche dedurre dall'esame delle celle elementari dei carbonati romboedrici. I romboedri elementari dei carbonati di zinco e di magnesio hanno rispettivamente lati di 5,62 e 5,61 Å ed angoli di 48°,23′ e 48°,13′ mentre il carbonato di ferro ha un volume molto maggiore, un lato di 5,82 Å ed un angolo 47°,45′. I romboedri dei carbonati di manganese e di calcio hanno dimensioni ancora maggiori e sono rispettivamente caratterizzati dalle costanti 5,84 Å, 47°,45′ e 6,34 Å, 46°,6′. Si nota anche nella classe dei carbonati romboedrici una variazione regolare del volume molecolare nell'ordine Mg$<$Fe$<$Cd$<$Ca, che è quello dei diametri atomici crescenti. Dal reticolo della smithsonite si dedurrebbe così per l'ione zinco un raggio inferiore a 0,80 Å.

Tra le due classi dei carbonati e degli idrossidi romboedrici vi è una stretta analogia. Escluso lo zinco, tutti i metalli che dànno carbonati appartenenti alla classe della calcite, dànno idrossidi della classe della brucite. Si può àmmettere che la classe isomorfa dei carbonati romboedrici sia limitata dai raggi atomici dei metalli che devono essere compresi tra 0,70 e 1,10 Å. Per gli idrossidi tali limiti si estendono solo da 0,77 a 1,10 Å. Tutti gli idrossidi e carbonati di metalli bivalenti aventi raggi ionici superiori a 1,10 Å hanno simmetria inferiore alla romboedrica (per lo più rombica).

Si viene così a confermare, anche per la classe degli idrossidi, che la causa prima se non unica dell'isomorfismo si deve ricercare nella grandezza dei gruppi isomorfi, che debbono avere dimensioni molto simili e tanto più quanto semplice è la struttura reticolare. Se si presentano talvolta delle apparenti eccezioni a questa regola, composti dello zolfo, dell'iodio, del tellurio ne dànno esempi, ciò è dovuto alla presenza di atomi o di ioni polarizzabili o deformabili, che appunto per le deformazioni che subiscono nel reticolo vengono ad avere forma e dimensioni dissimili da altri atomi, coi quali per altre cause si prevedeva l'isomorfismo.

Nella tabella IV e V sono date alcuni costanti caratteristiche dei composti appartenenti alla classe isomorfa degli idrossidi romboedrici. Con v viene indicato il volume molecolare, con d la densità calcolata.

Mentre col variare del diametro dell'ione metallico, varia nello stesso senso regolarmente il lato di base della cella elementare, non si riesce invece a trovare una regola nella variazione del rapporto assiale, che non sembra dipendere soltanto dal diametro dell'ione metallico o

dal suo peso atomico. Appare interessante il confronto degli alogenuri che cristallizzano nella stessa classe della brucite: l'ioduro di piombo e quello di cadmio. Osservando l'intera serie dei composti MX_2 romboedrici, che comprende anche alcuni solfuri, seleniuri e tellururi di metalli tetravalenti si osserva che il rapporto assiale dipende solo approssimativamente dal rapporto dei raggi ionici: $R_m:R_x$. Alcuni idrossidi si scostano leggermente da questa norma: probabilmente ha influenza anche la deformabilità degli ioni metallici.

TABELLA IV.

$M(OH)_2$	R_m	a	c	u	R_m+R_o	R_o	$\frac{D(o-o)}{2}$	v	d
$Ni(OH)_2$	0,77	3,07	4,61	0,25	2,12	1,35	1,45	37,6	3,60
$Mg(OH)_2$	0,77	3,11	4,74	0,25	2.15	1 32	1,48	39,8	2,43
» [18]	—	—	—	(0,22)	(2,08)	(1,30)	(1,60)	—	—
$Co(OH)_2$	0,80	3,19	4,66	0,25	2,18	1,38	1,48	41,1	3,75
$Fe(OH)_2$	0,83	3,24	4,47	0,26	2.20	1,37	1,43	40,6	3,65
$Mn(OH)_2$	0,90	3,34	4,68	0,26	2,28	1,38	1,48	45,2	3,25
$Cd(OH)_2$	1,04	3,46	4,64	0,27	2,36	1,32	1,46	49,0	4,92
$Ca(OH)_2$	1,07	3,52	4,93	0,28	4 45	1,37	1,45	52,9	2,31

Il reticolo di questa classe di composti è un reticolo tipico di ioni polarizzabili. Lo denota la struttura stratificata dei cristalli, dovuta alla sovrapposizione di piani di composizione e di densità diverse, essendo il reticolo formato lungo l'asse delle *z* alternativamente da un piano di soli ioni positivi e da due piani di soli ioni negativi.

TABELLA V.

MX_2	c|a	Rx : Rm	MX_2	c|a	Rx:Rm
CdI_2	1,52	2,10	$TiTe_2$	1,70	3,17
$Ni(OH)_2$	1,50	1,73	$TiSe_2$	1,70	2,98
$Mg(OH)_2$	1,52	1,79	TiS_2	1,67	2,72
$Co(OH)_2$	1,46	1,69	SnS_2	1,62	2,35
PlJ_2	1,47	1,66	ZrS_2	1,63	2,20
$Fe(OH)_2$	1,38	1,65	$ZrSe_2$	1,59	2,00
$Mn(OH)_2$	1,50	1,50			
$Cd(OH)_2$	1,35	1,31			
$Ca(OH)_2$	1,40	1,27			

(18) **Ponendo per l'idrato di magnesio** u = 0,22 secondo Aminoff.

Lo sviluppo tabulare dei cristalli e la facile sfaldabilità sono la più evidente conseguenza di questa speciale costituzione interna. Della numerosa serie di composti aventi una composizione corrispondente alla formula AX_2, soltanto alcuni ioduri, gli idrati descritti ed alcuni solfuri, seleniuri e tellururi di metalli tetravalenti appaiono appartenere con certezza alla classe della brucite, mentre sono numerosissimi i composti che presentano reticolo tipo fluorite o tipo rutilo.

Goldschmidt [19] fissa i limiti entro cui deve essere compreso il rapporto $R_m : R_x$ per le varie strutture. Deve risultare maggiore di 0,67 per il tipo fluorite, compreso tra 0,67 e 0,45 per una struttura tipo rutilo. Se è compreso tra 0,40 e 0,45 può presentarsi una struttura a reticolo stratificato, od uno dei tipi dell'ossido di silicio.

Gli idrossidi bivalenti e gli ioduri di cadmio e piombo presentano un rapporto $R_m : R_x$ compreso tra 0,47 e 0,79, dovrebbero perciò cristallizzare nelle classi della fluorite o del rutilo. Ciò non avviene perchè l'iodio si comporta come un ione fortemente polarizzabile ed in modo analogo agisce l'ione ossidrile.

Si possono riconoscere gli ioni polarizzati dalla deformazione che subiscono nel reticolo lungo certe direzioni. Essi appaiono avvicinati all'ione avente carica opposta ed allontanati da quello ad egual carica.

Nell'ioduro di cadmio l'atomo di iodio appare contratto verso l'atomo di piombo di circa il 10 % del suo raggio. La semidistanza tra due atomi di iodio è nel senso orizzontale e in quello diagonale rispettivamente 2,12 e 2,11 Å, mentre il centro dell'atomo di iodio dista dal punto di tangenza con quello di piombo di soli 1,93 Å.

Consideriamo ora gli idrossidi. Se misuriamo la distanza $R_m + R_o$ tra il centro dell'atomo di ossigeno e quello del metallo, detraiamo da questa distanza la lunghezza R_m del raggio noto del metallo, otteniamo valori compresi tra 1,33 e 1,38, circa coincidenti con la grandezza dell'ione ossigeno bivalente, misurata per altra via. La semidistanza $\frac{D(o-o)}{2}$ invece tra due atomi di ossigeno misurata diagonalmente risulta alquanto superiore, si aggira tra 1,43 e 1,52 Å ed è quindi quasi del 10 % maggiore.

È però noto che l'ione ossigeno bivalente (che l'ossigeno sia presente come tale è dimostrato dal valore della sua distanza dal metallo) è poco deformabile. Resterebbe allora nel reticolo lungo una diagonale della cella elementare uno spazio libero entro il quale potrebbe sistemarsi l'atomo di idrogeno supposto, come è probabile, che abbia allo stato di ione un raggio apparente piccolissimo non superiore a 0,2-0,3 Å.

[19] *V. M. Goldschmidt*, loc. cit.

Controllare mediante il calcolo delle intensità dei fotogrammi la posizione dell'atomo di idrogeno non è possibile perchè questo allo stato di ione non dovrebbe possedere azione diffusiva sui raggi X.

Considerando il volume occupato complessivamente da un atomo di ossigeno e dal corrispondente atomo di idrogeno si vengono a calcolare per l'ossidrile delle dimensioni che corrispondono a quelle di un ione fortemente polarizzato. È per questo che certi idrossidi, pur essendo formati da atomi che presi singolarmente non sono polarizzabili, cristallizzano con un reticolo romboedrico a struttura stratificata, tipica per dei composti formati da ioni polarizzati.

CONCLUSIONI.

1. - Appartengono alla classe isomorfa degli idrossidi romboedrici gli idrossidi dei metalli che posseggono allo stato di ioni bivalenti un raggio compreso tra 0,77 e 1,10 Å. Non è compreso in questa classe lo idrossido di zinco perchè l'ione zinco bivalente possiede un raggio inferiore a 0,77 Å. Sono compresi gli idrossidi di calcio, di cadmio, di nichelio, di magnesio, manganese, ferroso e cobaltoso. Tutti questi idrossidi appartengono alla classe oloedrica del sistema romboedrico (3 Di-3) e posseggono una cella elementare ortorombica definita dalle coordinate degli atomi: $Me^{++} = (0\ 0\ 0)$; $O^{--} = (^1/_3\ ^2/_3\ u)$, $(^2/_3\ ^1/_3\ -u)$.

Il parametro *u* dipende dalla grandezza dell'ione metallico e cresce da 0.25 a 0,28 col variare di questo da 0,77 a 1,06 Å.

2. - Il lato di base della cella elementare degli idrossidi romboedrici aumenta regolarmente coll'aumentare del raggio dell'ione metallico, mentre non si osserva che una relazione molto imperfetta tra il c/a dei cristalli di composizione MX_2 ed il rapporto $R_x : R_m$ degli ioni componenti.

3. - Dalla distanza O—Me si calcola per l'ossigeno un raggio compreso tra 1,33 e 1,38 Å valore che concorda con quello determinato per altra via per l'ione ossigeno bivalente. La semidistanza O—O è maggiore di circa il 10 % di questo valore. Essendo l'ione ossigeno poco deformabile si deve ammettere che l'ione idrogeno che occuperebbe le posizioni $(^1/_3\ ^2/_3\ v)$ e$(^2/_3\ ^1/_3\ -v)$ impedisca la tangenza degli atomi di ossigeno. Ammettendo la sfericità degli ioni ossigeno ed idrogeno si calcolerebbe per quest'ultimo un raggio di azione di 0,3-0,4 Å.

4. - Volendo considerare nel reticolo l'ione ossidrile come un'entità unica, esso verrebbe delimitato da una superficie non sferica e posse-

derebbe un raggio ionico variante da 1,35 ad 1,50 nelle due direzioni opposte. L'ossidrile avrebbe perciò la forma di un ione fortemente deformabile analoga a quella degli ioni polarizzabili, quali l'iodio, e perciò formerebbe dei reticoli « stratificati » tipici per i composti di ioni polarizzati.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Febbraio 1928.

DIRETTORE: **Prof. Domenico Marotta**

Roma, 1928 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

DEVOTO Giovanni. — Energie libere di formazione nei sali fusi. - Nota I. Alogenuri rameosi e tallosi, ioduro mercurico.

Questa nota espone i primi risultati di ricerche intese a stabilire una serie elettrochimica degli elementi nei sali fusi.

Già vari A.A. si sono occupati in modo non quantitativo dell'argomento: particolarmente accenno ai lavori di Tammann (1).

Per una estesa serie di misure, il metodo che maggiormente si presta è quello della polarizzazione: che ha già dato buoni risultati a R. Lorenz (2) parecchi anni or sono, e di recente, a Cambi e Devoto (3).

Nelle note di questi ultimi (3), si trovano i dettagli sul dispositivo sperimentale adottato, che senza variazioni, è stato usato nelle misure qui esposte.

Esse si riferiscono ai cloruri, bromuri e ioduri di tallio e di rame monovalenti; inoltre all'ioduro mercurico, unico degli alogenuri di mercurio, che, come più avanti accennerò, a tali esperienze si presti.

DATI SPERIMENTALI.

Nelle tabelle che seguono è *t* temperatura; *E* tensione di polarizzazione.

Le ultime due colonne indicano, come è ovvio, rispettivamente la intensità della corrente d'alimentazione e la tensione applicata agli elettrodi.

CuCl. — *Anodo di grafite 2,5 mm. diam., catodo di rame 2,5 mm. diam.*

Serie	t	E	Amp. alim.	Volts alim.
V	428	0,827	3,6	2,6
IV	438	0 823	2.4	3,0
II	448	0.815	0,6	1,1
III	450	0 826	3,0	3,0
IV	470	0,826	2,9	3,0
III	483	0.827	3.5	3,0
V	490	0,818	3,2	2.5
IV	495	0.833	2,2	2,6
V	496	0,817	1,6	3,2

(1) Z. anorg. allgem. Chem., 133, 275 (1924). (2) Elektrochemie geschmolzener Salze, III Teil (1906). (3) Glor. Chim Ind. Appl., 8, 303 (1926); questa Gazzetta, 57, 836 (1927).

Segue CuCl.

Serie	t	E	Volt alim.	Amp alim.
IV	498	0,828	3,0	3,0
I	500	0,816	2,0	2,2
I	517	0,830	1,7	1,9
I	517	0,829	2,8	2.5
I	535	0,822	2.8	2,5
IV	540	0,814	3,0	3 1
I	544	0,816	2,0	2,1
IV	550	0,800	3,2	2,6
V	610	0,771	3,6	2,4
IV	615	0,776	2,8	2,7
V	635	0,753	2 5	2,2
V	641	0,753	4,4	2 5
V	698	0,744	—	—
V	700	0,736	3.15	2,7
IV	728	0,737	2,9	2,7
IV	740	0,734	3,2	2,8
IV	748	0,737	3,5	2,8
V	754	0,722	4,2	2,6
IV	860	0,61	2,9	2,7

Dai risultati si osserva un andamento a tutta prima irregolare: la curva presenta un tratto orizzontale dal punto di fusione fino verso 520-530°, quindi decresce regolarmente (fig. 1).

Questo andamento si spiega assai bene considerando i dati di Ephraim [1] sulla tensione di cloro del cloruro rameico. Infatti verso i 520° il cloro raggiunge la pressione atmosferica.

A temperature inferiori a questa può dunque sussistere anche $CuCl_2$: ed è precisamente la depolarizzazione dovuta alla formazione di

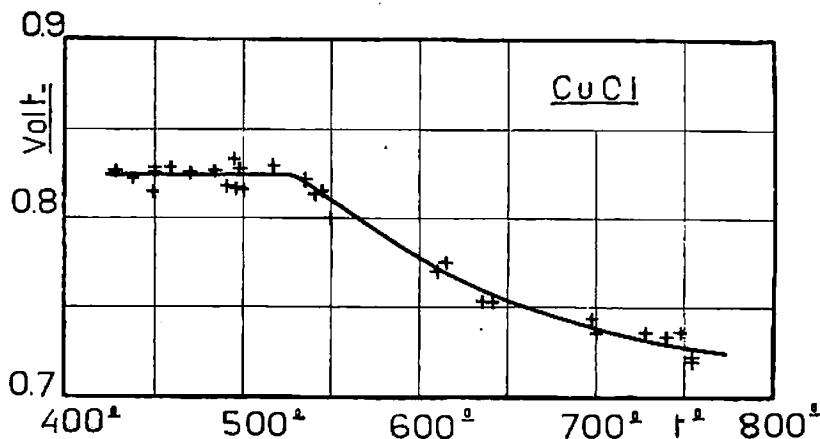
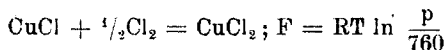



Fig. 1.

(1) Ber., **50**, 1088 (1917).

esso, la causa dell'apparente irregolare arresto nell'aumento della tensione coll'abbassamento della temperatura.

Un calcolo quantitativo della depolarizzazione teorica è assai facile; essendo infatti per la reazione:

$$CuCl + {}^1/_2Cl_2 = CuCl_2 ; F = RT \ln \frac{p}{760}$$

dove p tensione di cloro a T del cloruro rameico, l'abbassamento del potenziale dovrebbe essere corrispondente. Questo però in condizioni reversibili: cioè in atmosfera di cloro alla pressione p, e cogli elettrodi saturi ed in equilibrio. È appunto quest'ultima condizione difficile da raggiungere nello studio della depolarizzazione poichè basta una piccola zona, e ciò può avvenire più facilmente all'anodo, in cui la depolarizzazione non sia istantanea, per alterare del tutto i risultati.

Non si può dunque assumere la misura della depolarizzazione quale misura quantitativa della tensione di cloro sul cloruro rameico.

CuBr. — *Anodo di grafite 2,5 mm. diam., catodo di rame 2,5 mm. diam.*

Serie	t	F	Amp. alim.	Volts alim.
I	464	0,756	0,25	1,6
I	476	0,749	0,4	1,5
II	485	0,779	3,1	2,7
II	487	0,773	1,7	1,8
I	487	0,746	0,6	1,3
II	490	0,779	1,5	1,9
II	502	0 774	1,6	1,7
I	516	0,729	0,7	1,3
II	518	0,766	3,5	2,5
II	518	0,763	1,6	1,7
I	520	0,738	0,7	1,3
I	526	0,737	0,7	1,3
II	531	0,750	1,6	1,7
I	552	0,718	0,7	1.3
IV	570	0,742	1,5	2.7
I	579	0.709	0,7	1,3
II	589	0.739	1.5	1,9
II	589	0,747	3,5	2,6
II	589	0,700	0,7	1,6
IV	608	0 722	1.3	2,7
I	614	0,690	0,7	1,3
I	618	0,684	0,7	1,3
II	657	0,705	1,5	1,6
II	659	0,671	0,7	1,1
II	664	0,695	1.3	1,6
II	664	0,716	2,7	2,6
II	664	0,717	3,4	2,6
II	664	0,698	1.4	1,7
III	670	0,690	1,8	1,6
III	670	0.701	3,8	2,4
III	760	ca. 0,6	3,5	2,2

Serie a diversa intensità: la variazione segue approssimatamente la legge logaritmica di Jahn ([5]).

Non vi è nessun accenno a fenomeni di depolarizzazione: infatti già a 290° il bromuro rameico dà luogo a bromuro rameoso e bromo ([6]).

CuJ. — *Anodo di grafite diam. 2,5 mm., catodo di rame diam. 2,0 mm.*

Serie	t	E	Amp. alim.	Volts alim.
I	520	0,435	0,2	1,8
II	560	0,44	0,13	1.9
II	580	0,767	0,2	1,8
IV	604	0,463	1,4	1.6
II	608	0,462	0,9	1,44
I	612	0.468	1,7	1,5
IV	617	0,447	1,0	1,4
II	618	0,452	1,0	1,4
IV	618	0.448	1,0	1.4
II	619	0,451	1,0	1,4
I	630	0,454	1,7	1,5
III	634	0,454	—	—
II	635	0,447	1,0	1,35
IV	636	0.438	1,0	1,4
IV	648	0,442	1,3	1,6
III	656	0,426	1,0	1,1
III	662	0,432	0,7	1,2
IV	663	0,440	—	—
II	663	0,432	1,15	1,3
IV	690	0,416	1,0	1,2
III	696	0,402	1,0	1,1
III	701	0,416	1,9	1,1
III	703	0,420	1,0	1,1
III	708	0,408	1,0	1,1
III	713	0,397	1,0	1,1
III	715	0,397	1,0	1,1
III	718	0,398	1,0	1,1
III	728	0,391	1,0	1,1
III	736	0,400	1,0	1,1
I	738	0,410	1,7	1,5
IV	744	0.390	1,0	1,1
III	747	0,392	1,0	1,1
III	754	0.383	1,0	1,0
III	758	0,374	1,0	1,0
III	758	0,379	1,0	1,1
III	763	0,362	1.05	1.0
III	780	0,34	1,05	0,95

Come per il bromuro, vi è un lieve aumento nella polarizzazione col crescere della intensità (serie I).

L'ioduro rameico, come è noto, non è stato isolato.

([5]) Z. phys. Ch, 34, 529 (1900). ([6]) *Jackson*, J. Chem. Soc., **99**, 1066 (1911).

TlCl. — *Anodo di grafite diam. 2,5 mm., catodo di nichel diam. 2,0 mm.*

Serie	t	E	Amp. alim.	Volts alim.
IV	440	1,555	2,1	4,5
IX	474	1,425	1,6	4,0
IV	483	1,492	2,2	4.5
IV	532	1,476	2,2	4,2
IX	540	1,409	2,0	4,0
IX	582	1,389	2,1	4,0
IX	610	1,370	2,3	3,9
IV	622	1,418	2,2	4,8
IX	655	1,388	1,5	3,0

Riporto appena i risultati di due delle dodici serie eseguite. Questo sale presenta, come si può constatare, una depolarizzazione variabile assai sensibile.

Tale fenomeno deve essere senz'altro attribuito alla formazione del cloruro talloso-tallico giallo il quale è stabile ancora a tali temperature. Sarebbe stato interessante spingere le misure fino alla temperatura di decomposizione in cloruro talloso e cloro per osservare lo stesso andamento che si ha per il cloruro rameoso: ma il cloruro talloso bolle già a 700°.

Ad ogni modo dai dati che ho raccolto ho potuto notare come la depolarizzazione vada sensibilmente decrescendo con l'aumentare della temperatura.

TlBr. — *Anodo di grafite 2,5 mm. diam., catodo di nichel 2,0 mm. diam.*

Serie	t	E	Amp. alim.	Volts alim.
II	420 sol.	1,435	0,5	3,3
III	444 sol.	1,398	0,2	3,2
III	460	1,400	1,0	3,2
I	465	1,408	1,9	3,2
II	466	1,399	1,3	3,2
III	476	1,384	1,4	3,2
II	481	1,394	1,3	3,2
I	482	1.382	2,0	3,2
II	486	1.394	1,5	3,2
II	489	1,382	1.35	3.1
I	490	1,382	2,0	3,2
II	512	1,389	1,6	3,5
II	516	1,380	1,4	3,0

Segue TlBr.

Serie	t	E	Volt alim.	Amp. alim.
III	534	1,370	1,6	3,5
I	536	1,364	2,9	3.1
III	540	1,379	1,6	3,5
III	558	1,350	1,6	3,5
II	560	1,357	1,5	3.1
I	568	1,352	2,0	3,0
II	580	1,352	1,55	3,2
III	598	1,349	1,5	3,1
II	600	1,352	1,55	3,2
I	601	1,338	1,8	3,0
III	604	1,343	1,8	3.4
I	635	1,332	1,9	3.9
III	675	1,338	1,8	3,1

Questo sale non presenta affatto la depolarizzazione che si osserva nel cloruro: infatti già verso 400° i bromuri superiori devono essere decomposti.

TlJ. — *Anodo di grafite 2,5 mm. diam., catodo di nichel 2,0 mm. diam.*

Serie	t	E	Amp. alim.	Volts alim.
I	430	1,176	1,0	5,9
I	440	1,172	1,7	5,4
I	463	1,168	1,6	5,0
II	463	1,165	0,8	3,6
I	465	1,164	1,7	5,2
I	466	1,166	0,4	3,5
II	481	1,149	0,6	3,2
II	482	1,150	0,9	3,1
I	ca. 490	1,128	1,9	5,2
II	516	1,138	1,0	3,4
II	531	1,1298	1,0	3,1
II	560	1,1172	1,1	3,4
II	602	1,091	1,2	3,5
II	643	1,064	1.3	3,5
II	644	1,064	1,3	3,5

Identicamente al rame l'ioduro tallico è già a temperatura ordinaria meno stabile di TlJ.

Alogenuri di mercurio. — Gli alogenuri mercurosi ([7]) sublimano a pressione ordinaria. Klemm e Biltz ([8]) avrebbero ad esempio determinato il punto di fusione di HgCl verso i 525° sotto pressione, mentre la sublimazione ha già luogo a 383°. La conduttività elevata in quelle condizioni si avvicina a quella dei sali dei metalli pesanti.

Le notevoli difficoltà di costruzione di una cella per misure di polarizzazione sotto pressione mi hanno impedito di ottenere dati che avrebbero presentato un certo interesse.

I sali mercurici al contrario hanno un campo di esistenza allo stato fuso, se pure non molto grande: la loro conduttività è invece assai bassa. Biltz e Klemm ([9]) riportano i seguenti valori per $\varkappa$:

$$HgCl_2\ \varkappa = 0\,8.10^{-4};\ HgBr_2\ \varkappa = 1.5.10^{-3};\ HgI_2\ \varkappa = 1.2.10^{-2}$$

alle rispettive temperature di fusione.

Solo l'ioduro ha una conduttività sufficiente per dare buone letture: e i risultati sono appunto qui esposti.

HgI_2. — *Anodo di grafite diam. 2,5 mm., catodo di nichel 2,0 mm. diam.*

Serie	t	E	Amp. alim.	Volts alim.
I	244	0,4658	0,34	3,9
I	246	0,465	0,38	3,9
I	252	0,454	0,40	3,8
I	252	0,457	0,40	3,9
III	254	0,480	0,25	3,9
I	255	0,455	0,40	3,9
II	255	0,478	0,38	3,9
III	259	0,483	0,5	5,8
I	260	0,435	0 3	4.0
II	261	0,460	0,5	3,8
I	263	0,433	0,40	3,82
II	278	0.382	0,5	3,8
II	283	0,359	0,5	3,8
II	288	0,349	0,5	3,8
I	294	0,313	0,45	3,8
I	294	0,321	0,45	3,8
III	297	0,318	0,5	3,8
I	310	0,259	0,45	3,8
II	312	0,204	0,5	3,8
II	315	0,218	0,5	3,8
I	320	0,089	0,4	3,9

([7]) Ad eccezione del fluoruro che non si presta per ricerche di questo tipo: *Morgen* e *Hildebrand*, J. Am. Chem. Soc., **48**, 911 (1926). ([8]) Z. anorg. allgem. Chem., **152**, 22. (1926). ([9]) Z. anorg. allgem. Chem., **152**, 277 (1926).

L'altissimo coefficiente di temperatura può essere, per lo meno in parte, spiegato con la notevole tensione di vapore del metallo: come del resto si verifica per gli alogenuri di sodio e di potassio.

I valori teorici dell'energia libera di formazione.

In note precedenti sono già stati esposti i metodi di calcolo dei valori teorici dell'affinità ([10]) e la loro applicazione nel caso particolare dei sali fusi ([11]).

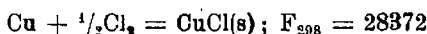
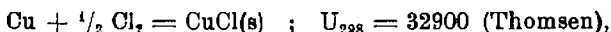
Purtroppo però un calcolo rigoroso non è possibile per la mancanza quasi totale dei dati di calori specifici a temperature elevate: e piuttosto che basarsi su dati discutibili è preferibile operare solamente in prima approssimazione, ritenendo valida la legge di Neumann-Kopp.

Questa assunzione, come si è mostrato con un esempio nella seconda delle note citate, non porta che ad errori limitati a qualche centesimo di Volt; ciò che — in prima approssimazione, ripeto — è soddisfacente.

CuCl. — Un recente lavoro di Nielsen e Brown ([12]) dà:

$$Cu + {}^1/_2 Cl_2 = CuCl(s)\,;\ F_{298} = 28372$$

da cui se:

$$Cu + {}^1/_2\, Cl_2 = CuCl(s)\quad ;\quad U_{298} = 32900\ \text{(Thomsen)},$$

risulta:

$$S_{298} = 15{,}2.$$

Al punto di fusione del sale ($430^0 = 703$ K) si ha allora:

$$F_{703} = 22220 = 0{,}965\ \text{V. calcolato.}$$

L'estrapolazione della curva di tensione di CuCl da 500° a 430° dà circa 0,90 V., trovato.

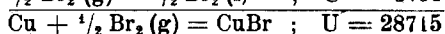
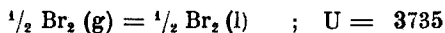
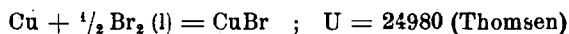
CuBr. — Di questo sale non è nota l'entropia: nè alle determinazioni sulla solubilità si può prestare molto valore per calcolare l'energia libera di formazione di questo sale.

([10]) *Bozza* e *Devoto*, Rend. acc. Lincei, VI, 5, 180 (1927). ([11]) *Cambi* e *Devoto*, questa Gazzetta, 57, 836 (1927). ([12]) J. Am. Chem. Soc., 50, 9, (1928).

Un valore, assai vicino a quello ottenuto colla formula di Latimer [13], $S_{298} = 22{,}1$ dà, essendo:

$$Cu \quad S_{298} = 7{,}8 \quad , \quad {}^1/_2 Br_2 (g) \quad S_{298} = 29{,}7 \ (^{14}), \quad \Delta S_{298} = 15{,}4.$$

Il calore di formazione sarà:

$$\begin{array}{ll} Cu + {}^1/_2 Br_2 (l) = CuBr & ; \ U = 24980 \ \text{(Thomsen)} \\ {}^1/_2 Br_2 (g) = {}^1/_2 Br_2 (l) & ; \ U = \ 3735 \\ \hline Cu + {}^1/_2 Br_2 (g) = CuBr & ; \ U = 28715 \end{array}$$

Assumendo anche qui in prima approssimazione, data l'assoluta mancanza di dati di calore specifico, $\Delta C_p = O$, si ottiene al punto di fusione $485^0 = 758$ K

$$F_{758} = 16750 = 0{,}726 \text{ V. contro } 0{,}779 \text{ V. trovato.}$$

CuJ. — Di questo sale Simon [15] ha determinato il calore specifico a bassa temperatura. Dall'equazione che egli dà:

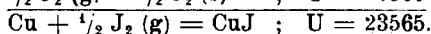
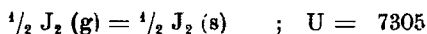
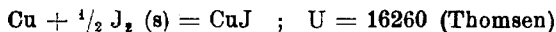
$$C_p = F_{\text{DEBYE}} \left(\frac{105}{T}\right) + F_{\text{EINSTEIN}} \left(\frac{210}{T}\right) + 23.10^{-5}\, T^{3/2}$$

si ottiene:

$$S_{298} = 23{,}16, \text{ e poichè:}$$

$$Cu \quad S_{298} = 7{,}8 \quad , \quad {}^1/_2 J_2 (g) = 31{,}5 \ (^{16}) \quad , \quad \Delta S_{298} = 16{,}1.$$

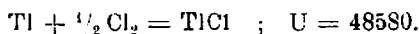
Il calore di formazione è:

$$\begin{array}{ll} Cu + {}^1/_2 J_2 \ (s) = CuJ & ; \ U = 16260 \ \text{(Thomsen)} \\ {}^1/_2 J_2 (g) = {}^1/_2 J_2 (s) & ; \ U = \ 7305 \\ \hline Cu + {}^1/_2 J_2 (g) = CuJ & ; \ U = 23565. \end{array}$$

Colla solita assunzione di $\Delta C_p = O$, si ottiene al punto di fusione $590^0 = 863$ K

$$F_{863} = 9675 = 0{,}420 \text{ V. calc., contro } 0{,}460 \text{ V. trovato.}$$

(13) J. Am. Chem. Soc., **43**, 818 (1921). (14) *Suhrmann e Lüde*, Z. Phys., **29**, 71 (1924). (15) Ann. Phys., **68**, 241 (1922). (16) *Lange*, Z. phys. Ch., **110**, 343 (1924).

TlCl. — Riporto qui un calcolo teorico approssimato a fine di dare l'ordine di grandezza della depolarizzazione che presenta questo sale. È secondo Thomsen:

$$Tl + \frac{1}{2} Cl_2 = TlCl \quad ; \quad U = 48580.$$

I valori delle entropie sono rispettivamente:

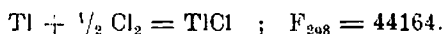
$$\begin{array}{llll} Tl & S_{298} = 14{,}9 \ (^{17}) & TlCl & S_{298} = 25{,}5 \ (^{19}) \\ \frac{1}{2} Cl_2 & S_{298} = 26{,}1 \ (^{18}) & & \end{array}$$

$$\Delta S_{298} = 15{,}5.$$

Supponendo in prima approssimazione $\Delta C_p = 0$, e trascurando il calore e l'entropia di fusione del tallio, si ottiene al punto di fusione del sale (697 K).

$$F_{697} = 37880 = 1{,}64 \text{ V}.$$

Analoghi risultati dà il calcolo attraverso l'energia libera di formazione del sale solido che, secondo Lewis e Randall [20], è:

$$Tl + \frac{1}{2} Cl_2 = TlCl \quad ; \quad F_{298} = 44164.$$

Con le solite assunzioni, da questo dato si otterrebbe:

$$F_{697} = 38230 = 1{,}65 \text{ V}.$$

I valori ottenuti sperimentalmente oscillano fra 1,40 V. e 1,59 V. Si osserva facilmente l'effetto della formazione dei cloruri superiori di tallio.

TlBr. — Non è nota l'entropia da dati calorimetrici.

Rubens e v. Wartenberg [21] danno un valore per i raggi residui di TlBr, $\lambda = 117{,}0$, ciò che porterebbe a $\beta\nu = 222$ e ad una entropia a volume costante a 298 K:

$$S_{(\text{DEBYE})} = 26{,}54$$

(17) Miething Tabellen (1920). (18) Da *Eucken*, Verh. D. phys. Ges., **18**, 4 (1916). (19) Miething Tabellen (1920). (20) Thermodynamics, 607 (1923). (21) Sitz. königl. preuss. Akad., 169 (1914).

alla quale si dovrebbe aggiungere qualche decimo per passare a pressione costante.

Questo valore la cui base teorica è un po' incerta si avvicina però singolarmente a quello ottenuto con la formula di Latimer ([22]):

$$S_{298} = 27,0.$$

Esso concorda anche abbastanza bene col valore 27,9 che si ottiene dai dati termici di formazione. dai potenziali di ionizzazione dei componenti e dal prodotto di solubilità; ma che per l'intervento appunto del calore di formazione è il più soggetto ad errore. Ritengo quindi più giustificato:

$$S_{298} = 27,0.$$

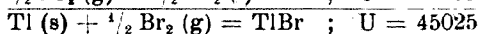
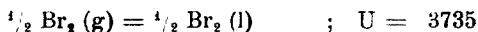
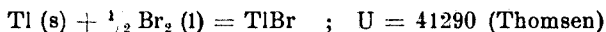
Sono male conosciuti i calori specifici sopra questa temperatura. Dai pochi dati la legge di Neumann-Kopp è seguita abbastanza bene. In prima approssimazione conviene assumere la differenza dei calori specifici $\Delta C_p = 0$.

È dunque:

$$Tl\,(s) + \tfrac{1}{2} Br_2\,(l) = TlBr \quad ; \quad U = 41290 \text{ (Thomsen)}$$

$$\underline{\tfrac{1}{2} Br_2\,(g) = \tfrac{1}{2} Br_2\,(l) \quad ; \quad U = 3735}$$

$$Tl\,(s) + \tfrac{1}{2} Br_2\,(g) = TlBr \quad ; \quad U = 45025$$

Ora:

$$Tl \quad S_{298} = 14,9 \;(^{23}) \qquad TlBr\; S_{298} = 29,0$$

$$\tfrac{1}{2} Br_2\; S_{298} = 29,7 \;(^{24})$$

$$\Delta S = 17,6.$$

Allora al punto di fusione del sale (723 K) si ottiene:

$$F_{723} = 32300 = 1,40 \text{ V. calcolato}$$

contro:

$$E_{723} = \qquad 1,44 \text{ V. trovato.}$$

([22]) J. Am. Chem. Soc., 43, 818 (1921). ([23]) Miething Tabellen, (1920). ([24]) *Suhrmann* e *Lüde*, Z. Phys., 29, 71 (1924); *Latimer*, J. Am. Chem. Soc., 48, 19 (1926).

L'errore che deriva dal non considerare il calore di fusione del tallio metallico e la corrispondente entropia di fusione è assai piccolo. Per un calcolo in prima approssimazione quale di necessità è questo, esso è del tutto trascurabile.

TlJ. — Nemmeno per TlJ è noto il valore dell'entropia da dati calorimetrici.

Latimer dà $S_{298} = 28,5$ corrispondente a quello che si ottiene dai dati termici e dalla solubilità; i raggi residui di Rubens darebbero $\lambda = 151,8$ da cui $\beta\nu = 94,5$ e $S_{v(DEBYE)} = 29,62$.

Non può essere lontano dal vero:

$$S_{298} = 29,0.$$

Risulta così, poichè:

$Tl\,(s) + J\,(s) = TlJ$	;	$U = 30180$ (Thomsen)
$\frac{1}{2} J_2\,(g) = J\,(s)$	;	$U = 7305$
$Tl\,(s) + \frac{1}{2} J_2\,(g) = TlJ$	;	$U = 37485$

Ora:

$$Tl \quad S_{298} = 14,9 \qquad TlJ \; S_{298} = 29,0$$

$$\tfrac{1}{2} J_2\,(g) \; S_{298} = 31,5 \; (^{25})$$

$$\Delta S = 17,4$$

Alla temperatura di fusione del sale (703 K), assumendo come al solito, per mancanza di dati $\Delta C_p = 0$, si ha:

$$F_{703} = 25255 = 1,095\ \text{V. calcolato}$$

contro:

$$E_{703} = \qquad 1,18\ \text{V. trovato.}$$

HgI_2. — L'entropia di HgI_2 non è nota direttamente; si può valutare, confrontandola a quella nota di PbI_2 a:

$$S_{298} = 42,0$$

(25) *Lange,* cit.

Ora è:

$$Hg\ (l)\ S_{298} = 18{,}25\ (^{26});\quad I_2\ (g)\ S_{298} = 63{,}0$$

da cui:

$$\Delta S_{298} = 39{,}25$$

Il calore di formazione sarà:

$$Hg(l) + I_2\ (s) = HgI_2\ (rosso)\quad ;\ U = 25200$$
$$I_2\ (g) = I_2\ (s)\quad ;\ U = 14600$$
$$Hg\ (t) + I_2\ (g) = HgI_2\ (rosso)\quad ;\ U = 39800$$

Alla temperatura di fusione (255° = 528 K) si ha:

$$F_{528} = 39800 - 20700 = 19100 = 0{,}515\ V.\ \text{calcolato}$$

contro:

ca. 0,470 V. trovato.

Come già si è detto, questo controllo teorico ha valore in quanto conferma l'ordine di grandezza dei risultati ottenuti: le differenze sono all'incirca di 0,05 V.

Ma sarebbe illusorio attribuirgli maggior peso: quasi tutti i sali qui studiati presentano un punto di trasformazione del quale non si conoscono i dati termici: e anche l'assunzione della legge Kopp-Neumann può provocare qualche errore.

I dati sperimentali qui esposti saranno ripresi in considerazione più tardi in un lavoro riassuntivo.

Milano. — Istituto di Chimica industriale della R. Università. Febbraio 1928.

(26) *Simon*, Z. phys. Ch., **107**, 279 (1923).

CREMONINI A. — **Sui composti rameici di alcuni amminoazo e ossiazoderivati.**

In una nota precedente [1] venne esposto il metodo di preparazione dei composti azoici della benzil-β-naftilammina: tali composti fatti bollire per alcune ore in soluzione alcoolica, in presenza di solfato di rame ammoniacale, dànno luogo a precipitati la cui composizione non è stata possibile chiarire ancora completamente. Se si parte dall'N-benzil-2-amminonaftalin-1-azobenzolo (gr. 5), sciolto in alcool (cc. 500) di 95°, a caldo, e si aggiunge al miscuglio un eccesso di soluzione ammoniacale di solfato di rame (gr. 21 di sale in cc. 240 di ammoniaca al 25 %), dopo circa sei ore di ebollizione, si ottiene un precipitato bruno-rossastro. Questo precipitato polverulento filtrato a caldo, lavato con alcool bollente fino ad eliminazione della base, indi con ammoniaca diluita per asportare l'eccesso di solfato di rame, poi con acqua fino a reazione neutra e infine con alcool, si presenta come polvere bruna, praticamente insolubile nei solventi ordinari e quindi difficilmente purificabile. Strofinata, si elettrizza fortemente: trattata in crogiuolo con acido nitrico conc., anche a freddo, si ossida violentemente, infiammandosi: a 320° ancora non fonde. Le analisi di questo composto, dànno i seguenti risultati:

C 65,78; H 3,59; N 10,65-10,54; Cu 19,87

che non chiariscono però la sua composizione; il rapporto atomico è:

C : N : Cu = 17,6 : 2.44 : 1.

Sostituendo all'N-benzil-2-amminonaftalin-1-azobenzolo, l'N-benzil-2-amminonaftalin-1-azo-paranitrobenzolo, si ricava pure un precipitato che in questo caso è viola-roseo chiaro: all'analisi, dà le seguenti percentuali:

C 65,72; H 3,72; O 1,34; N 9,69; Cu 19,53

(1) Questa Gazzetta, 58, 153 (1928).

col rapporto atomico:

$$C : N : Cu = 17,83 : 2,25 : 1.$$

Lo studio dei suddetti composti, sarà ripreso più avanti.

Mentre queste ricerche erano in corso, ho creduto opportuno preparare anche i sali di rame della fenilazo-β-naftilammina e del fenilazo-β-naftolo; il primo, ottenuto da Charrier e Beretta ([2]) ed il secondo, da W. Schaposchnikoff e V. Svientoslavski ([3]). I caratteri fisici della cupridifenilazo-β-naftilammina da me ottenuta, risultarono però alquanto differenti da quelli descritti: il metodo di preparazione da me seguito è qui riassunto:

A gr. 10 di fenilazo-β-naftilammina, sciolti all'ebollizione in 150 cc. di alcool di 95°, aggiungo gr. 5,56 di solfato di rame cristallizzato, sciolti a loro volta in cc. 35 di ammoniaca al 25 %.

Lascio bollire per circa un'ora, filtro alla pompa il miscuglio bollente, lavo il precipitato formatosi, con alcool bollente, fino ad eliminazione dell'eccesso di fenilazo β naftilammina, poi con ammoniaca al 10 % circa per eliminare l'eccesso di solfato di rame, indi con acqua fino a reazione neutra e infine con poco alcool. Ottengo così un precipitato in iscaglie cristalline nero-verdastre a riflessi metallici; pestato in mortajo, dà una polvere rosso violacea. La cupridifenilazo-β naftilammina, cristallizzata dall'acetone, si ottiene sotto forma di magnifici cristalli tabulari. splendenti, di color verde scuro a riflessi metallici, fondenti a 174° ([4]).

Tali cristalli sono solubili in solfuro di carbonio, cloroformio, benzolo, toluolo, xilolo, acetone, etere etilico, con colorazione rosso violacea: meno solubili in alcool metilico ed in alcool etilico, insolubili in acqua. In acido solforico conc. dànno soluzioni violette. Versando sulla sostanza secca, in crogiuolo. acido nitrico conc., si ha una projezione violenta di tutta la massa incendiata.

trov. %:	C 69,32;	H 4,54;	N 15,26;	Cu 11,47-11,48-11,37.
Per $C_{32}H_{34}N_6Cu$ calc. :	69,11;	4,31;	15,11;	11,44.

La cupridifenilazo-β-naftilammina, trattata con acido cloridrico diluito, si scinde in sale rameico alogenato, e in fenilazo-β-naftilammina a p. f. 104°.

([1]) Questa Gazzetta, 56, 865 (1926). ([2]) Z. f. Farben U. Textilchemie, 3. 422-26 (15-11 1904). ([4]) Il composto ottenuto da Charrier e Beretta (l. c.) è costituito da aghetti rosso-rame, lucenti, fondenti a c. 130°.

Interessanti sono le trasformazioni che avvengono scaldando per circa quattro ore la cupridifenilazo-β-naftilammina in bagno d'olio a circa 250-260° con refrigerante ad aria: tra i prodotti di scomposizione si notano; anilina, ammoniaca, ossido di rame, rame speculare, assieme ad una massa bruna; questa ultima, ripresa più volte con acqua, cede piccole quantità di un composto giallastro fondente a 95°, identificabile con la α-β-naftilendiammina: estraendo poi con alcool, si ottiene un prodotto giallo chiaro che, purificato fonde a 108°. Si presenta in cristalli aghiformi, bianchi che si elettrizzano per strofinio: l'analisi dimostra trattarsi del 2-N-fenil-α-β naftotriazolo:

Fig. 1. - Ingrandimento : 500 D
Cristalli di cupridifenilazo-β-naftilammina.

trov. %: C 78,63 ; H 4,64 ; N 16,99.

per $C_{16}H_{11}N_3$ calc. : 78,36 ; 4,48 ; 17,14.

Ciò che resta dalle estrazioni precedenti, trattato con solventi diversi, quali: benzolo, piridina, acido acetico, acetone, dà luogo a soluzioni che presentano la fluorescenza caratteristica delle dinaftazine, messa inoltre in evidenza dalla colorazione bruno-rosso-bluastra che assumono con acido solforico conc.: non m'è stato possibile pertanto isolare tali composti.

Altra trasformazione interessante è quella che la cupridifenilazo-β-naftilammina, subisce nei vari solventi: abbandonando all'aria una di tali soluzioni, rosso-viola, dopo un tempo più o meno lungo, si trova il liquido colorato in giallo chiaro, mentre

Fig. 2. - Ingrandimento : 80 D
Cristalli di cupridifenilazo-β-naftilammina

al fondo del recipiente, si de posita un corpo giallo verdastro contenente rame. Questa trasformazione è rapidissima per le soluzioni eteree del composto di fresco preparato (45-60 minuti), più lenta per le soluzioni in alcool, acetone, toluolo, xilolo, benzolo (alcuni giorni): si accelera col riscaldamento.

In soluzione, si riscontra in grande quantità il 2-N-fenil-α-β-naftotriazolo; il precipitato contiene tutto il rame e sulla sua composizione, mi riserbo di comunicare quanto prima i risultati delle esperienze in proposito, già iniziate.

Il cupridifenilazo-β-naftolo, analogamente a quanto si disse pel precedente composto, lo si ottiene dal fenilazo-β-naftolo (gr. 10), sciolto in alcool (cc. 800) e fatto reagire con solfato di rame ammoniacale (gr. 5 di sale in 35 cc. d'alcali). Si presenta in aghetti bruni a p. f. 288°. È quasi insolubile nei solventi ordinari: cristallizza dallo xilolo. Con acido nitrico conc., dà il medesimo fenomeno descritto in precedenza per la cupridifenilazo-β naftilammina. Con acidi diluiti, si scinde anch'esso nel fenilazo-β naftolo e nel sale rameico corrispondente.

Fig. 3. - Ingrandimento : 80 D.
Cristalli di cupridifenilazo-β-naftolo.

Sospeso in acetone e lasciato a sè per molto tempo, si scompone: tra i prodotti della decomposizione, si riscontra il fenilazo-β-naftolo fondente a 134°: tale decomposizione, non fu studiata ulteriormente.

Per ciò che si riferisce alla costituzione di questi sali complessi, a me sembra che si possano considerare alla medesima stregua dei sali di rame della 1-nitroso-2-naftilammina e dell'1-nitroso-2-naftolo, dei quali i sali di rame da me considerati, non sono che i derivati anilinici:

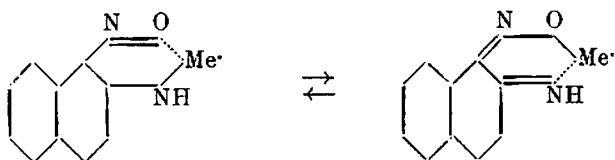
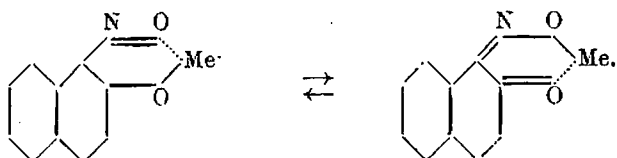
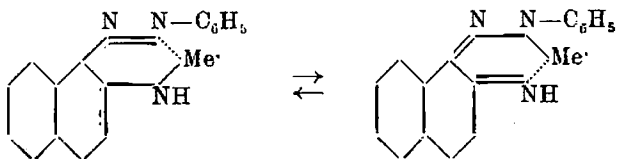
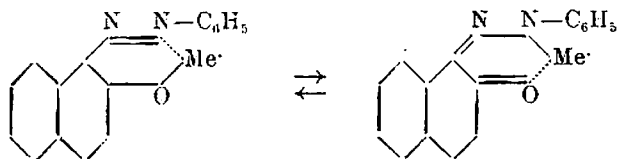
N O Me· NH ⇄ N O Me· NH

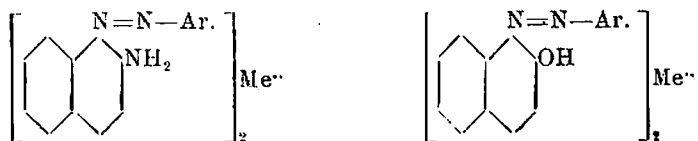
e analogamente

N N—C_6H_5 Me· NH ⇄ N N—C_6H_5 Me· NH

N O Me· O ⇄ N O Me. O

e analogamente :

N N—C_6H_5 Me· O ⇄ N N—C_6H_5 Me· O

Charrier e collaboratori ([5]), hanno assegnato ai sali metallici da loro preparati, le formole di struttura :

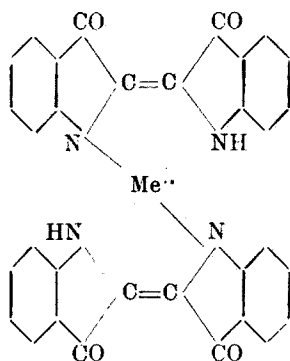
$[$N=N—Ar. $NH_2]_2$ Me·· $[$N=N—Ar. OH$]_2$ Me··

([5]) L. c. Vedi anche questa Gazzetta, **57**, 20 (1927) ; **57**, 498 (1927).

riferibili alle formule più semplici:

$$[NH_3]_2Me^{\cdot\cdot} \qquad [H_2O]_2Me^{\cdot\cdot}$$

e corrispondenti a quella proposta da Kunz [6] per i sali metallici dell'indaco, ma in disaccordo con quanto hanno ammesso recentemente: R. Kuhn e H. Machemer [7].

Questi AA., mediante la determinazione del numero di atomi di idrogeno attivo, hanno dimostrato che ai sali metallici dell'indaco, spetta la struttura di sali complessi interni:

CO CO
C=C
N NH
Me··
HN N
C=C
CO CO

Un'uguale determinazione pel sale di rame della fenilazo-β-naftilammina, avrebbe risolto la questione della sua struttura: ho tentato quindi di determinarne il numero di atomi di idrogeno attivo col metodo descritto da R. Ciusa [8], ma si ottiene sempre uno sviluppo gassoso troppo elevato e che non può essere messo in rapporto al numero di atomi di idrogeno attivo ancora presenti nella molecola [9]:

[6] Ber., **56**, 2027 (1923); **58**, 1860 (1925); **60**, 367 (1927). [7] Ber., **61**, 118 (1928). [8] Questa Gazzetta, 50-53. [9] Dalla fenilazo-β-naftilammina, si ottiene uno sviluppo gassoso corrispondente ad un atomo di idrogeno attivo:

Gr. 0,5 di fenilazoderiv. hanno dato cc. 46 di etano a 14° e 767 mm.

Calcolato per un atomo di idrogeno attivo: etano a 0° e 760 mm. cc. 45,32.
Trovato . . . . : » a 0° e 760 » » 43,46.

N°. di atomi di idrogeno attivo: $\frac{45,32}{43,46} = 1.04$

1) Gr. 0,1452 di cuprider. dànno	cc. 340	d'etano	a 13°	e 762	mm.
	cc. 320	»	a 0°	e 760	mm.
2) Gr. 0,1516 di » »	cc. 350	»	a 12°	e 756	mm.
	cc. 328	»	a 0°	e 760	mm.
Calc. per un atomo di idrogeno attivo	cc. 5,8	»	a 0°	e 760	mm.

Il metodo suddetto non è quindi applicabile e l'anormale sviluppo di gas è certamente dovuto ai prodotti di decomposizione del sale di rame sciolto in etere.

Ciò che porta ad ammettere per la cupridifenilazo-β-naftilammina, la formula da me proposta, è il modo di comportarsi con gli acidi anche diluiti: la scissione cioè nei prodotti di partenza.

Se si fa agire sulla cupridifenilazo-β-naftilammina in atmosfera di azoto, l'acido cloridrico diluito (privato dell'ossigeno eventualmente presente, mediante ebollizione), si ottengono sempre: cloruro rameico e fenilazo-β-naftilammina, secondo l'equazione:

$$\left[C_{10}H_6 \begin{matrix} N=N-C_6H_5 \\ NH- \end{matrix} \right]_2 \ddot{C}u + 2HCl \longrightarrow 2\, C_{10}H_7 \cdot N=N-C_6H_5 + CuCl_2$$

Attribuendo al composto suddetto la formola analoga a quella di Kunz per il sale rameico dell'indaco, la reazione dovrebbe invece dar luogo a idrogeno e quindi a svolgimento gassoso, oppure a riduzione del sale rameico, od anche a riduzione del gruppo azoico:

$$\left[C_{10}H_6 \begin{matrix} N=N-C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix} \right]_2 Cu + 2HCl \longrightarrow 2\, C_{10}H_6 \begin{matrix} N=N-C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix} + CuCl_2 + 2H$$

Ciò che non si verifica mai.

Secondo me, quindi, per la cupridifenilazo-β naftilammina, a p. f. 174° e pel cupridifenilazo-β-naftofo, a p. f. 288°, si debbono prendere in considerazione le seguenti formole di struttura [10]:

[10] Da quanto è stato finora esposto, cioè dai dati analitici, dalla scomposizione con acido cloridrico del sale di rame in ambiente privo d'aria e, infine, dal fatto che

C_6H_5 N N NH Cu NH N N C_6H_5 ⇄ C_6H_5 N N NH Cu NH N N C_6H_5

C_6H_5 N N O Cu O N N C_6H_5 ⇄ C_6H_5 N N O Cu O N N C_6H_5

nelle quali, il rame, con le valenze secondarie, entra a formare un nucleo esaciclico ([11]).

Bari. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Febbraio 1928.

---

il sale stesso, sciolto in solfuro di carbonio e decomposto con acido cloridrico, libera, jodio dall'ioduro potassico, sono portato ad escludere che si tratti di sale rameoso come vorrebbero dimostrare O. Schmitz ed E. Motzkus (Vedi Ber., 61, 3, 580), per il sale di rame del Bis-(α-metil-β-Indil)-metene.

Per la costituzione di sali complessi di amminoderivati, vedi anche *F. Feigl* ed *M. Furth*, Monatsheften f. Chemie, 48, 7 (1927). ([11]) Infatti, secondo Tschugaeff e Werner, sarebbero più stabili quei sali complessi interni, nei quali, con la saturazione delle valenze secondarie, si costituisce un anello a cinque o a sei atomi.

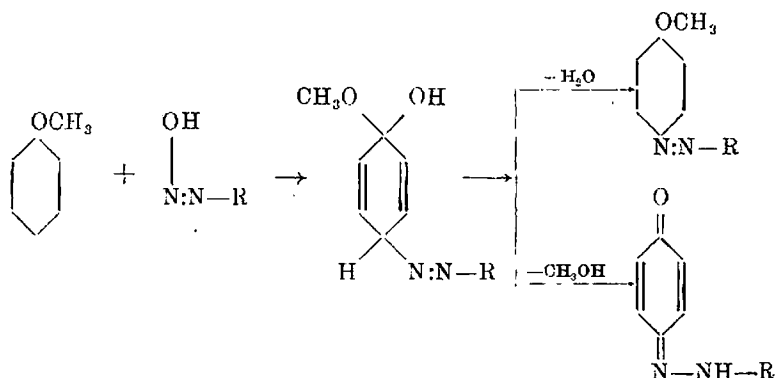
QUILICO Adolfo e FRERI Maria. — Copulazione dei sali di diazonio nelle catene laterali dei composti non saturi. - Nota I.

È noto come la teoria della copulazione dei sali di diazonio si sia arricchita in questi ultimi anni di numerosi fatti che, se non hanno ancora permesso di giungere ad una spiegazione unica di questa reazione, ciò che forse non è nemmeno possibile, sono valsi a rischiararne il meccanismo in molti casi.

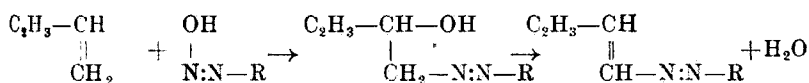
Dimroth ([1]), nelle sue ricerche sulla copulazione degli enoli, dimostrò che delle due forme, solo la enolica è capace di reagire con i diazocomposti, per dare successivamente degli eteri diazoici, degli azoici propriamente detti, ed infine degli idrazoni. Riuscì inoltre ad isolare nella copulazione con i fenoli, dei prodotti intermedi del tipo dei diazoamminocomposti, mettendo in luce la perfetta analogia di comportamento delle ammine e dei fenoli in questa reazione.

K. H. Meyer, fece nel 1913 ([2]), la notevole osservazione, confermata in molti altri casi da K. v. Auwers ([3]), che alcuni diazocomposti contenenti sostituenti negativi sono capaci di copulare con gli eteri fenolici senza eliminazione dell'alchile per dare degli eteri ossiazoici; talvolta ha luogo parzialmente l'eliminazione dell'alchile, per cui si arriva ad una miscela di etere ossiazoico e di ossiazoico. Essendo in questo caso impedita la formazione intermedia di eteri diazoici, egli spiegò la copulazione come una addizione dell'idrato diazoico nella sua forma Ar—N_2—OH su un doppio legame coniugato o su un doppio legame attivato dalla presenza di un gruppo ossialchilico; nel caso, ad es., dell'anisolo, si avrebbe:

OCH_3 (anello) + OH—N:N—R → (CH_3O, OH)(anello)(H, N:N—R) —H_2O→ OCH_3(anello)N:N—R

—CH_3OH→ O=(anello)=N—NH—R

([1]) Ber., 40, 2404 (1907); 41, 4012 (1908). ([2]) Ann., 398, 74 (1913); Ber., 47, 1741 (1914). ([3]) *K. v. A.* e *F. Michaelis*, Ber., 47, 1275 (1914); Ber., 48, 1716 (1915).

ottenendosi l'etere ossiazoico o l'ossiazo a seconda che si elimini una molecola d'acqua o di alcool metilico. P. Karrer ([4]), avendo osservato che nella copulazione delle ammine terziarie si ha sempre eliminazione di un gruppo alchilico ritiene più probabile che l'addizione avvenga sul l'ossigeno o sull'azoto, con formazione di composti di ossonio o di ammonio, dai quali per trasposizione ed eventuale eliminazione di alchili si formano gli azoici, ma K. H. Meyer nel 1919 ([5]) dimostrò che anche gli idrocarburi dioletfinici come il butadiene, l'isoprene, il piperilene, ecc., copulano facilmente in soluzione acetica e perfino acquosa con i sali di p.nitro e di o.p.dinitrobenzendiazonio per dare degli azoici. Secondo l'autore, si ha un'addizione su di un doppio legame, secondo lo schema:

$$\begin{array}{c} C_2H_3-CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ | \\ N{:}N-R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_2H_3-CH-OH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2-N{:}N-R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_2H_3-CH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; CH-N{:}N-R \end{array} + H_2O$$

per cui la copulazione si deve considerare in generale come un'addizione su doppi legami attivi o attivati dalla presenza di un ossialchile; quando poi esistano ossidrili o gruppi amminici liberi, la copulazione si fa attraverso questi, con la formazione di composti intermedi del tipo dei diazoamminocomposti.

In una serie di ricerche sulla solfonazione delle ammine, dei fenoli e degli eteri fenolici con acido amminosolfonico, uno di noi ha più volte avuto occasione ([6]) di rilevare una notevole analogia nel comportamento di questi composti alla copulazione ed alla solfonazione, analogia che si manifesta nella formazione di derivati sostituiti all'azoto e all'ossigeno che si traspongono in derivati sostituiti nel nucleo, quando esistano degli amminogruppi o degli ossidrili liberi. Nel caso degli eteri fenolici, in cui non è possibile la formazione di derivati sostituiti all'ossigeno, la reazione ha luogo egualmente, ciò che si può bene spiegare con un'addizione dell'acido amminosolfonico nella sua forma NH_2-SO_2-OH, seguita da eliminazione di acqua. Tra l'altro fu osservato che negli eteri fenolici non saturi a catena propenilica, come l'anetolo ([7]), la solfonazione ha luogo nella catena laterale, ciò che si può spiegare con l'esistenza di un doppio legame attivo coniugato con quelli

([4]) Ber., **48**, 1398 (1915); Ber., **50**, 1479 (1917). ([5]) Ber., **52**, 1468. ([6]) *A. Quilico*, questa Gazzetta, **56**, 620 (1926); **57**, 793 (1927); Rend. Accad. Lincei, **6**, II sem., 512 (1927). ([7]) *A. Quilico*, Rend. Acc. Lincei (1928).

del nucleo; da esperienze ancora in corso, risulta che questa reazione non ha luogo con i derivati allilici.

Era quindi prevedibile che gli eteri fenolici propenilici reagissero con i diazocomposti nella catena laterale, ciò che infatti abbiamo potuto constatare in tutti i casi presi in esame; di più, mentre l'anisolo, secondo K. H. Meyer, reagisce molto lentamente con il diazo di paranitroanilina, tanto che in un primo tempo la reazione venne data come negativa, l'anetolo, pur avendo la posizione para occupata, reagisce con grande facilità.

Aggiungendo ad una soluzione acetica di solfato di dinitrobenzendiazonio, l'anetolo disciolto in poco acido acetico, il liquido si colora immediatamente in rosso, e dopo qualche minuto si separano dei copiosi cristalli rossi del prodotto di reazione. Con il diazo di p.nitroanilina, la reazione non è così istantanea. anche per la maggiore solubilità in acido acetico del prodotto di reazione. Con eguale facilità reagiscono l'isosafrolo e l'isoapiolo, sia in soluzione acetica che in soluzione alcoolica. Risultati incerti o negativi ebbimo invece con gli eteri a catena allilica, come il safrolo, che stiamo ancora studiando. Anche in questo caso si manifestano gli effetti della coniugazione del doppio legame della catena laterale con quelli del nucleo, messi in evidenza da Bruni (8) per i prodotti di addizione con acido picrico e trinitrobenzolo e recentissimamente constatati da R. Kuhn ed A. Winterstein nei polieni (9).

I composti che si ottengono sono molto ben cristallizzati e intensamente colorati dal violaceo al rosso; ossidati con $KMnO_4$ alcalino conducono ad acido anisico, piperonilico ecc., ciò dimostra che il nucleo non ha preso parte alla reazione.

Non si disciolgono negli alcali a freddo, mentre all'ebollizione si ottengono delle soluzioni intensamente colorate in rosso o violaceo, dalle quali per raffreddamento o per aggiunta di acidi, riprecipita il composto primitivo.

Sono molto resistenti agli agenti di riduzione, tuttavia con $Na_2S_2O_4$ in soluzione idroalcoolica o con $SnCl_2$ in soluzione cloridrica, si riesce ad ottenere delle soluzioni incolore.

Il fatto di non avere mai ottenuto acido acetico nell'ossidazione alcalina, la formazione di piccole quantità di composto bisolfitico della aldeide anisica nella riduzione con $Na_2S_2O_4$ del derivato dell'anetolo, e i risultati dell'analisi, ci hanno permesso di stabilire che queste sostanze

(8) *G. Bruni* ed *E. Tornani*, questa Gazzetta, 34, ser. II, 474 (1904); questa Gazzetta, 35, ser. II, 304 (1905). (9) Helv. Chim. Acta, 9, 144 (1927).

altro non sono che i p.nitro e i dinitro fenilidrazoni dell'aldeide anisica, del piperonalio e dell'aldeide apiolica:

OCH_3 — C_6H_4 — $CH = N—NH.C_6H_4.NO_2$

I.

OCH_3 — C_6H_4 — $CH = N.NH.C_6H_3(NO_2)_2$

II.

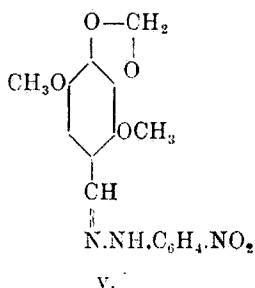
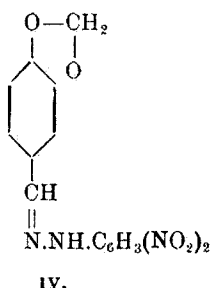
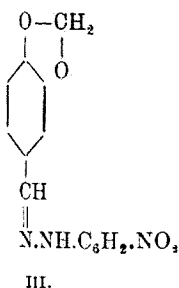
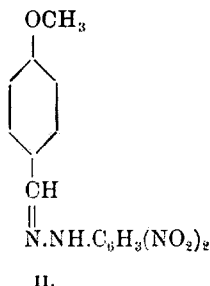
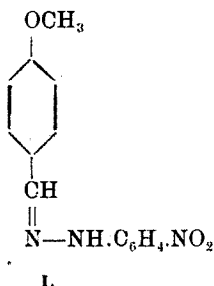
$O—CH_2—O$ — C_6H_3 — $CH = N.NH.C_6H_2.NO_2$

III.

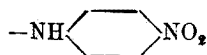
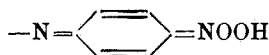
$O—CH_2—O$ — C_6H_3 — $CH = N.NH.C_6H_3(NO_2)_2$

IV.

$O—CH_2—O$, CH_3O, OCH_3 — C_6H — $CH = N.NH.C_6H_4.NO_2$

V.

ciò che abbiamo confermato per i primi quattro composti, con la sintesi dalle rispettive aldeidi e p.nitro e dinitrofenilidrazina.

I rendimenti nella reazione sono quasi quantitativi, solo nel caso del diazo di p.nitroanilina protraendo a lungo la reazione, si formano delle piccole quantità di una sostanza rosso-bruna quasi insolubile in alcool, che fonde a 223° con brusca decomposizione che, per l'elevato tenore in azoto (28 % c. a.) si deve considerare come un prodotto di autocondensazione del diazo di p.nitroanilina. Questa sostanza, che non abbiamo ancora potuto studiare per la sua scarsità, si discioglie negli alcali diluiti con intensa colorazione azzurra, probabilmente per passaggio del gruppo:

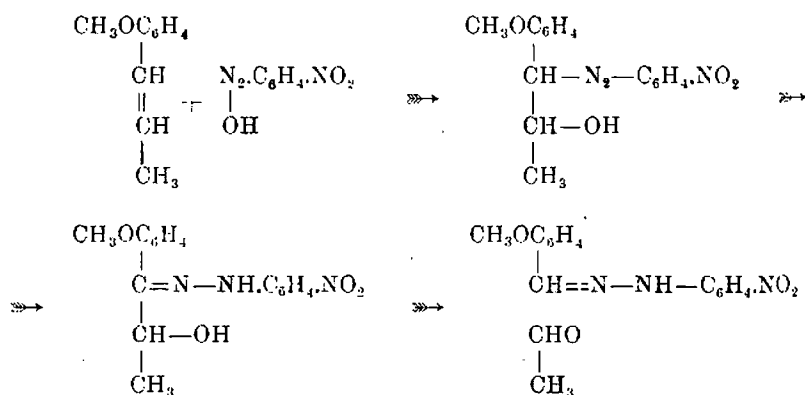
$$—NH—C_6H_4—NO_2 \quad \text{a} \quad —N=C_6H_4=NOOH$$

come accade, ad es., per il 4.4'-dinitroidrazobenzene [10]. Con KOH concentrata si formano dei composti neri di natura salina, che si sciolgono

[10] *O. Witt* e *E. Kopetschni*, Ber., 45, 1134 (1912).

in acqua con intensa colorazione azzurra. La formazione di un analogo composto, osservo il Meyer per autocondensazione del diazo di dinitroanilina in soluzione acetica ([11]).

È, a priori, difficile dare una spiegazione di questa reazione, che appare nel suo risultato finale come un'ossidazione ad aldeide dell'etere fenolico ed una riduzione a idrazina del diazocomposto. I fenilidrazoni ottenuti non sono, evidentemente i prodotti primari della reazione. È verosimile che anche in questo caso si abbia un'addizione del diazocomposto sul doppio legame della catena laterale con formazione di un composto labile, che per trasposizione ed eliminazione di aldeide acetica conduce al fenilidrazone dell'aldeide aromatica:

$$\begin{array}{l} CH_3OC_6H_4 \\ \mid \\ CH \\ \parallel \\ CH \\ \mid \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} N_2.C_6H_4.NO_2 \\ \mid \\ OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3OC_6H_4 \\ \mid \\ CH-N_2-C_6H_4.NO_2 \\ \mid \\ CH-OH \\ \mid \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_3OC_6H_4 \\ \mid \\ C=N-NH.C_6H_4.NO_2 \\ \mid \\ CH-OH \\ \mid \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3OC_6H_4 \\ \mid \\ CH=N-NH-C_6H_4.NO_2 \\ \\ CHO \\ \mid \\ CH_3 \end{array}$$

Non mancano gli esempi in cui l'addizione del diazocomposto è seguita dalla eliminazione di gruppi uniti all'atomo di carbonio sul quale si fissa la catena azoica (es.: eteri alcoilacetacetici e acilacetilacetici) ([12]).

Meno probabile è che il diazocomposto agisca nella sua forma di nitrosoammina $NO.NH.C_6H_4NO_2$, poichè in tal caso la reazione dovrebbe aver luogo facilmente con i derivati allilici, come si osserva per il nitrosobenzolo e la nitrosodimetilanilina. È verosimile che anche i prodotti ottenuti da K. H. Meyer nella copulazione con le diolefine abbiano costituzione idrazonica.

Allo scopo di chiarire questa reazione, le ricerche saranno continuate con lo stirolo, lo stilbene e i derivati cinnamici.

([11]) Ber., 47, 1741 (1914). ([12]) *Japp* e *Klingemann*, Ann., **247**, 190 (1888); *C. Bulow* e *E. Hailer*, Ber., 35, 915 (1902).

PARTE SPERIMENTALE.

Anetolo e diazo di paranitroanilina.

Impiegammo il solfato di p.nitrobenzendiazonio, preparato con le norme date da Hantzsch ([13]) per la diazotazione della dinitroanilina. Si sciolgono 13,8 gr. di p.nitroanilina in 75 cm.^{3} di acido acetico glaciale, si aggiungono 10 cm^3 di H_2SO_4 conc. agitando continuamente affinchè il solfato della base si separi in forma suddivisa. Si raffredda rapidamente con ghiaccio, e mantenendo sempre agitata la massa, si aggiunge a piccole porzioni del nitrito di amile in leggero eccesso (teorico cm^3 14,6), fino a che tutto si ridisciolga e la soluzione abbia assunto un colore giallo chiaro. Aggiungendo tre volumi di etere, si separa il solfato di diazonio talvolta in lunghi aghi bianchi, più frequentemente sotto forma di olio, che si purifica con altre due successive ridissoluzioni in acido acetico e riprecipitazioni con etere.

La copulazione, nel caso dell'anetolo, riesce ugualmente bene sia in soluzione acetica che in sospensione alcoolica.

A) *In soluzione acetica.* — Si discioglie il solfato di diazonio in 150 cm^3 di acido acetico glaciale, e nella soluzione accuratamente raffreddata con ghiaccio e mantenuta in continua agitazione, si fanno gocciolare gr. 14 (teorico gr. 16,8) di anetolo disciolti in 70 cm^3 di acido acetico glaciale. Si ha subito una intensa colorazione rossa del liquido e dopo qualche tempo cominciano a separarsi dei cristalli rosso chiari. Si continua ad agitare la massa raffreddata per 10-12 ore, poi si filtra alla pompa il precipitato rosso lavandolo con poco alcool; si ottengono 18 gr. di sostanza seccata all'aria, ed altri due grammi si separano dal liquido filtrato con il riposo e per evaporazione.

B) *In sospensione alcoolica.* = Si sospende il sale di diazonio in 150 cm^3 di alcool e si fa gocciolare l'anetolo sciolto in 50 cm^3 di alcool, con continua agitazione e raffreddamento. Dopo dodici ore circa, si filtra alla pompa l'abbondante precipitato rosso; resa gr. 19 di prodotto secco. Dal liquido alcoolico lasciato spontaneamente evaporare si ottengono ancora 2-3 gr. di sostanza ben cristallizzata con che il rendimento sale al valore quasi teorico (23 gr.).

Per la purificazione, si estrae con alcool bollente il prodotto grezzo si filtra e per raffreddamento si ottiene la sostanza quasi pura, in lun-

([13]) *H.* e *Jochim*, **Ber.**, **34**, 3337 (1901).

ghi aghi soffici, di color rosso violaceo, simili per aspetto all'anidride cromica. Questi, dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool, fondono a 161°.

Microanalisi (Dubsky):

trov. %: I. N 15,69; II. N 15,36.

per $C_{14}H_{13}O_3N_3$ calc. : 15,50.

Il prodotto è pochissimo solubile in alcool freddo, facilmente alla ebollizione; poco in benzolo anche a caldo, molto facilmente in acetone. Queste soluzioni sono poco intensamente colorate in giallo, e più a freddo che a caldo. Versando in acqua la soluzione acetonica si ottiene un precipitato giallo che in meno di un minuto passa al rosso. Questi caratteri permettono di identificare il prodotto con il p.nitro fenilidrazone dell'aldeide anisica preparato da Ciusa [14]; ciò che abbiamo confermato con la sintesi. Gli alcali diluiti sciolgono all'ebollizione il composto dando delle soluzioni intensamente colorate in rosso, delle quali per raffreddamento e per azione degli acidi diluiti riprecipita il composto rosso. Con HCl conc. a caldo, si forma un sale giallo labile, che viene immediatamente scisso dall'acqua nei suoi componenti.

Nel trattamento con alcool del composto grezzo, rimane indisciolta una piccola quantità di una polvere rosso bruna p. f. 223-224°, con brusca decomposizione, della quale abbiamo già parlato, che si deve considerare come un prodotto di condensazione del diazo di p.nitroanilina. E' abbastanza solubile in acetone del quale si può cristallizzare in aghi grigi a riflessi rossastri.

Microanalisi:

trov. %: N 28,19.

Ossidazione permanganica del composto p. f. 161°.

Si sospendono due gr. di sostanza pura in 50 cm³ di acqua addizionata di qualche goccia di KOH, si scalda all'ebollizione e si aggiungono a piccole porzioni 2 gr. di $KMnO_4$ disciolti in 200 cm³ d'acqua. Si ha la decolorazione del permanganato ed un vivace sviluppo di gas. Il liquido colorato in giallo da nitrofenolo, filtrato dall'idrato manganico e da un po' di sostanza inalterata, si concentra a b. m.: acidificando con H_2SO_4 diluito il liquido si decolora e si forma un abbondante precipitato bianco di acido anisico, che ricristallizzato dall'acqua e dall'alcool fonde a 184°. Dal filtrato, per estrazione con etere si ottiene una piccola quantità di p.nitrofenolo.

(14) Rend. Acc. Lincei, **20**, ser. I, 806 (1911).

SINTESI DEL COMPOSTO P. F. 161°.

Si disciolgono in 50 cm³ di acido acetico gr. 1,5 di p.nitrofenilidrazina [15] e si aggiungono gr. 1,3 di aldeide anisica; si riscalda per un quarto d'ora a b. m. Per raffreddamento si separano abbondanti cristalli rossi del nitrofenilidrazone, ed altri si possono avere aggiungendo poca acqua. Il prodotto che si ottiene cristallizza dall'alcool in lunghi aghi rosso violacei p. f. 161°. Anche la miscela dei due fonde a 160 161°.

Microanalisi (Dubsky):

trov. °/₀: N 15,51.

per $C_{14}H_{13}O_3N_3$ calc. : 15,50.

ANETOLO E DIAZO DI DINITROANILINA.

Si diazota col metodo di Hantzsch 1 gr. di o. p.dinitroanilina disciolta in 10 cm³ di acido acetico glaciale e 0,6 cm³ di acido solforico conc., aggiungendo a goccia a goccia il nitrito di amile fino ad avere una soluzione limpida giallo chiaro. Si purifica il solfato di dinitrobenzendiazonio mediante successive dissoluzioni in acido acetico glaciale e riprecipitazioni con etere, e l'olio ottenuto si discioglie in 10 cm³ di acido acetico.

Alla soluzione, si aggiungono sotto raffreddamento e continua agitazione gr. 0,91 di anetolo disciolto in 5 cm³ di acido acetico glaciale. Il liquido si colora subito in rosso e dopo qualche minuto si separano abbondanti fiocchi rossi del prodotto di reazione. Si lascia al freddo per 6-8 ore e poi si filtra alla pompa.

Resa gr. 1,2 di prodotto secco.

La sostanza ottenuta è colorata in rosso minio; è poco solubile in alcool, anche a caldo, un po' più in benzolo, facilmente in acetone. Purificata per ricristallizzazione dal benzolo forma degli aghetti rosso sangue che fondono a 243°.

Microanalisi:

trov. °/₀: N 17,13.

per $C_{14}H_{12}O_5N_4$ calc. : 17,72.

Bollito con alcali diluiti si discioglie con intensa colorazione rosso violacea. Il $KMnO_4$ alcalino lo ossida a caldo con formazione di acido anisico.

[15] Il metodo più semplice per preparare la nitrofenilidrazina è quello dato da *Purgotti*, Rend. Acc. Lincei, 7, ser. II, 266 (1891).

Sintesi del composto p. f. 243°.

Non è descritto nelle letteratura il dinitrofenilidrazone dell'aldeide anisica, che abbiamo preparata da o.p.dinitrofenilidrazina [10] e aldeide anisica disciolti in alcool nelle proporzioni molecolari. Si forma subito un abbondante precipitato rosso vivo: si completa la reazione con un leggero riscaldamento a b. m., si filtra in dinitrofenilidrazone e lo si ricristallizza dal benzolo. Si ottiene così in aghi rossi, di aspetto assolutamente identice a quello del prodotto ottenuto da anetolo e diazo di dinitroanilina, che fondono a 243°. Anche la miscela dei due fonde alla stessa temperatura.

Microanalisi:

trov. %: N 17,05.

per $C_{14}H_{12}O_5N_4$ calc. : 17,72.

Isosafrolo e diazo di paranitroanilina.

Operando in soluzione acetica, nelle condizioni indicate par l'anetolo, il prodotto risulta inquinato di una notevole quantità di una resina bruna a riflessi verdi, facilmente solubile in acido acetico o in acetone con intensa colorazione rossa, la cui formazione è probabilmente dovuta all'azione polimerizzante dell'acido acetico sull'isosafrolo. Operando invece in sospensione alcoolica, come fu indicato per l'anetolo, la reazione procede bene e con ottimi risultati.

Da gr. 13,8 di p.nitroanilina e 15 gr. di isosafrolo si ottengono gr. 19 di sostanza grezza, ed altri 2-3 gr. si possono ricavare per evaporazione del liquido alcoolico filtrato. Il prodotto grezzo è colorato in rosso cinabro per estrazione con alcool bollente e raffreddamento del filtrato si ottiene in aghi scintillanti rosso scuri che fondono a 199-200°.

trov. %: I. N 14,90; II. 14,80.

per $C_{14}H_{11}O_4N_3$ calc. : 14,73.

Il prodotto è abbastanza solubile in alcool bollente e in ac. acetico glaciale, molto facilmente in acetone. Per ebollizione con alcali si ottengono delle soluzioni rosse. Ossidato con $KMnO_4$ alcalino dà acido piperonilico.

(10) *A. Purgotti*, questa Gazzetta, **24**, ser. I, 555 (1894).

Nel trattamento con alcool resta indisciolta una polvere rossa che fonde a 222-223° con brusca decomposizione, identica a quella ottenuta con anetolo.

Sintesi del prodotto p. f. 199-200°.

Non essendo noto il p.nitrofenilidrazone del piperonalio, l'abbiamo preparato dai componenti in soluzione acetica nei rapporti molecolari. Riscaldando per mezzora a b. m. e raffreddando, si separa per raffreddamento il fenilidrazone in aghi rossi, che ricristallizzati dall'alcool fondono a 201-202°.

trov. %: N 14,82.

per $C_{14}H_{11}O_4N_3$ calc, : 14,73.

All'abito il prodotto sembra diverso da quello ottenuto dall'isosafrolo, ma la miscela dei due fonde ancora a 200-201° per cui è improbabile che si tratti di due stereoisomeri come si poteva dapprima supporre. La sostanza che fonde più basso, bollito con acido acetico contenente un po' di acido cromico, diviene più chiara e rialza leggermente il suo punto di fusione a 201°, per cui è logico attribuire a piccole quantità di impurezze le differenze osservate.

Isosafrolo e diazo di dinitroanilina.

Operando con diazo di dinitroanilina e isosafrolo in soluzione acetica, nel modo più volte esposto, si ottiene una sostanza rossa, poco solubile negli ordinari solventi, salvo l'acetone.

Per ricristallizzazione dell'acido acetico glaciale bollente, si ottiene sotto forma di polvere cristallina rosso porpora p. f. 265° con dec.

Microanalisi:

trov. %: N 16,92.

per $C_{14}H_{10}O_6N_4$ calc. : 16,98.

Questa sostanza è identica al dinitrofenilidrazone del piperonalio, non descritto nella letteratura, che abbiamo preparato dai componenti in soluzione alcoolica. Si ottiene in cristallini rosso porpora, poco solubili che fondono a 265°. Anche la miscela dei due fonde alla stessa temperatura.

Microanalisi:

trov. %: N 17,00.

per $C_{14}H_{10}O_6N_4$ calc. : 16,98.

ISOAPIOLO E DIAZO DI PARANITROANILINA.

Abbiamo impiegato dell'isoapiolo preparato per trasposizione dell'apiolo ordinario ([17]).

Si diazotano nel solito modo gr. 6,9 ($^1/_{20}$ di gr. mol.) di paranitroanilina, e si sospende il sale di diazonio purificato in 50 cm^3 d'alcool; con continuo raffreddamento e agitazione si aggiungono a piccole porzioni gr. 11 di isoapiolo, disciolti in 50 cm^3 di alcool. Non importa se una parte dell'apiolo si separa in un primo tempo allo stato cristallino.

Si produce una colorazione rossa e dopo qualche tempo cominciano a separarsi dei cristallini aranciati. Dopo 12 ore si filtra alla pompa la abbondante precipitato che si lava con poco alcool; resa gr. 13 di prodotto secco, ed altra sostanza si può avere dal liquido alcoolico filtrato. La sostanza grezza si può purificare per ricristallizzazione dal nitrotoluene, nel quale è a caldo facilmente solubile, o meglio disciogliendola in acido acetico glaciale, precipitandola con poca acqua e ricristallizzandola dall'alcool, nel quale è però poco solubile. Si ottiene così in aghetti rosso-aranciati, p. f. 228-229°.

trov. %: N 12,26.

per $C_{16}H_{15}O_6N_3$ calc. : 12,18.

Non disponendo di aldeide apiolica, non abbiamo potuto in questo caso controllare con la sintesi la costituzione di questa sostanza, che i risultati ottenuti in tutti gli altri casi ci autorizzano a ritenere il p.nitrofenilidrazone dell'aldeide apiolica.

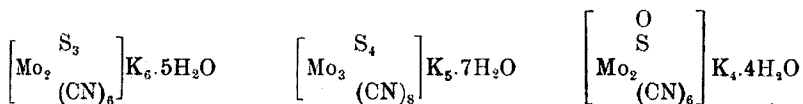
Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico.

([17]) *Ciamician* e *Silber*, Ber., 21, 1621 (1888).

CREPAZ E. — Ciansolfocomposti di molibdeno. - I.

Facendo reagire tra di loro cianuro potassico e solfuro di molibdeno, K. v. d. Heide, e K. A. Hoffmann [1], scoprivano una nuova serie di interessanti composti di questo elemento.

Tra i sali preparati dagli autori nominati sono da ricordare:

$$\left[Mo_2 \begin{matrix} S_3 \\ (CN)_6 \end{matrix}\right] K_6.5H_2O \qquad \left[Mo_3 \begin{matrix} S_4 \\ (CN)_8 \end{matrix}\right] K_5.7H_2O \qquad \left[Mo_2 \begin{matrix} O \\ S \\ (CN)_6 \end{matrix}\right] K_4.4H_2O$$

sali che essi ritennero derivati del sesquisolfuro di molibdeno, cioè di molibdeno trivalente, pur essendo partiti da bisolfuro di molibdeno ottenuto secondo le indicazioni di Péchard [2]. Gli autori nominati ammisero che la riduzione del molibdeno avesse luogo da parte del cianuro potassico.

La preparazione dei composti nominati, come già si disse, ha luogo facendo reagire tra di loro del bisolfuro di molibdeno e del cianuro potassico in soluzione, nella quale il primo si scioglie dando un liquido intensamente colorato in verde.

Riconoscendo le difficoltà di ottenere direttamente per via umida del bisolfuro di molibdeno seguendo le indicazioni di Péchard (e su questo ritorneremo), abbiamo preparato del trisolfuro di molibdeno, precipitandolo da soluzione ammoniacale di solfomolibdato ammonico. Il trisolfuro in tal modo ottenuto, dopo essere stato ben lavato, veniva trattato, ancora umido, con una soluzione concentrata di cianuro potassico (per es.: 5 gr. di MoS_3 e 15 gr. di KCN in 50 cc. di H_2O). I due sali reagiscono molto lentamente tra di loro anche a bagno maria però, dopo circa una settimana, a temperatura ordinaria, si arriva a portare in soluzione quasi completamente il solfuro di molibdeno, mentre la soluzione assume una colorazione intensamente verde. Questa reazione è perfettamente analoga a quella degli autori nominati, pur partendo nel caso nostro, da un sale di molibdeno esavalente. Dalla soluzione così ottenuta si può precipitare con alcool un olio verde-nero che si cercò di far cristallizzare in vario modo senza però riuscire ad ottenere dei composti che, sia all'aspetto, sia all'analisi chimica, potessero

(1) *Heide* e *Hoffmann*, Z. anorg. allgem. Chem., 12, 278 (1896) (2) *Péchard*, Compt. Rend., 118, 804.

considerarsi omogenei e ben definiti. Per tanto questa reazione è ancora oggetto di studio.

Nell'intendimento di giungere, forse più facilmente, a composti definiti e per poter maggiormente riconoscere il modo di formazione di questa interessante classe di composti si scelse un metodo di preparazione completamente diverso.

A tale scopo si fece agire una corrente di idrogeno solforato in una soluzione di cianuro potassico o di molibdato potassico. In tal modo si giunse a risultati, che ci sembrano molto interessanti in quanto mettono in chiara luce le relazioni genetiche di questi composti coi cianuri di molibdeno.

Facendo agire, a temperatura ordinaria, una corrente di idrogeno solforato in una soluzione contenente 25 gr. di molibdato potassico e 40 gr. di cianuro potassico in 120 cc. di acqua, si osserva che la soluzione cambia di colore passando gradatamente attraverso le seguenti colorazioni: giallo-verde, azzurro, verde, verde-bruno. Durante questa variazione di colore si ha un sensibile sviluppo di calore. Il succedersi di queste colorazioni fa ritenere che nella soluzione abbiano luogo parecchie reazioni contemporanee o che si succedono rapidamente e che, probabilmente tendono ad un equilibrio.

Considerato il modo di svolgersi della reazione, una delle principali preoccupazioni fu quella di cercare di separare puri i composti che, probabilmente, andavano progressivamente formandosi sotto l'azione dell'idrogeno solforato. Dato il rapido e non netto succedersi delle colorazioni del liquido, colorazioni che spesso retrocedono, il metodo della cristallizzazione frazionata non sembrò il più adatto allo scopo. Essendo nota la piccola solubilità di questi composti in mezzo alcoolico si cercò di procedere alla precipitazione frazionata, cioè corrispondente ad una determinato colore della soluzione, con alcool. In tal modo si ottennero degli olii di vario colore, dall'azzurro al verde scuro, corrispondenti alle varie colorazioni del liquido. I prodotti di cristallizzazione di questi olii però non si dimostrarono in nessun caso costituiti da un composto definito, ma sempre da una serie di sali.

Qualora la soluzione che per introduzione di idrogeno solforato ha assunta una colorazione azzurro verde, si lascia a sè, sospendendo il passaggio di questo gas, si osserva che il colore passa al giallo.

Per tale preparazione si procede nel modo seguente: 5 gr. di molibdato potassico e 10 gr. di KCN si sciolgono in 50 cc. di acqua e nella soluzione si fa passare idrogeno solforato fino a colorazione verde azzurro. A questo punto si sospende il passaggio dell'idrodeno solforato si chiude la bevuta, dove è contenuta la soluzione, e si lascia in riposo per 3-4 ore. Dopo questo tempo nella soluzione che è diventata gialla,

si fa nuovamente passare dell'idrogeno solforato fino ad avere di nuovo la colorazione verde, si sospende l'introduzione di gas e si lascia nuovamente in riposo fino a scomparsa del colore verde e riformazione del giallo. Il trattamento con idrogeno solforato si può ancora ripetere almeno una volta senza pericolo che la soluzione permanga verde. La soluzione gialla si tratta con alcool; in tal modo si ottiene un olio giallo che viene separato dal resto della soluzione con un imbuto a rubinetto; facendolo poi arrivare, agitando, in altro alcool, esso rapidamente cristallizza in cristalli ben sviluppati di color giallo.

L'analisi del composto ottenuto diede i seguenti risultati:

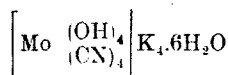
		Mo	CN	K	H_2O
	trov. %:	19,58;	42,10;	31,62;	—
per $K_4[Mo(CN)_8].2H_2O$	calc. :	19,30;	41,91;	31,50;	7,29.

L'esperienza dimostra dunque che come primo prodotto, sufficientemente stabile, della reazione si forma l'ottocianuro di molibdeno; si ha dunque riduzione della forma esavalente alla tetravalente del molibdeno e reazione col cianuro potassico.

Qualora in luogo di attendere il ristabilirsi della colorazione gialla, cioè la formazione dell'ottacianuro nel modo anzi descritto, si proceda nel passaggio dell'idrogeno solforato attraverso la soluzione fino ad avere colorazione verde, ben netta, e si precipiti con alcool, si ottiene un olio di color verde.

Si separa l'olio dal liquido alcoolico soprastante e si fa arrivare in alcool a 95°. In questo modo la cristallizzazione dell'olio è sufficientemente rapida. I cristalli che si separano non sono omogenei e si possono distinguere, a seconda della quantità di idrogeno solforato che è passato nella soluzione, almeno tre specie cristalline di colore variabile dal verde, più o meno carico, all'azzurro. In nessun caso, almeno nelle condizioni di esperienza, fino ad ora usate, si riuscì a separare una specie cristallina allo stato puro. Il miscuglio venne tuttavia analizzato qualitativamente per riconoscere gli elementi costitutivi di esso. L'analisi dimostrò l'assenza di zolfo, mentre si dimostrarono presenti il gruppo (CN), il molibdeno ed il potassio. Tali sali devono dunque essere dei cianuri doppi di molibdeno e potassio.

Tra gli altri cianuri doppi del molibdeno tetravalente, oltre agli ottocianuri, è da ricordarsi l'acquocianuro preparato da Hoffman ed Heide (³):

$$\left[Mo \begin{matrix}(OH)_4 \\ (CN)_4\end{matrix}\right] K_4.6H_2O$$

di colore violetto.

(³) *Hoffmann* e *Heide*, Z. anorg. allgem. Chem., **12**, 277.

Dal modo col quale abbiamo antecedentemente descritta la maniera di formazione della soluzione gialla, contenente l'ottocianuro, era logico ritenere che le colorazioni dell'azzurro al verde fossero dovute alla formazione di acquo-derivati e che soltanto in seguito ad azione ulteriore del cianuro potassico si formasse l'ottocianuro.

Del resto da Rosenheim ([1]) era stato dimostrato che questa reazione si verifica coll'acquo-cianuro preparato da Hoffmann, secondo lo schema:

$$\left[Mo \begin{matrix}(OH)_4 \\ (CN)_4\end{matrix}\right]R_4 + 4RCN \longrightarrow [Mo(CN)]_8R_4 + 4ROH$$

Essendo già nota la stabilità dell'anione complesso cianomolibdico, per la sua precipitabilità con soluzioni concentrate di idrati alcalini, si trattò una soluzione acquosa molto concentrata del miscuglio cristallino, anzi descritto, con una soluzione molto concentrata di idrato potassico. Dopo brevissimo tempo si ebbe un'abbondante precipitazione di cristalli rosso-violetti. Dopo 24 ore i cristalli si filtrarono, si lavarono completamente con alcool e si sottoposero all'analisi. L'osservazione microscopica dimostrò trattarsi di una specie cristallina unica.

L'analisi diede i seguenti risultati:

	trovato %	per $[Mo(OH)_4(CN)_4]K_4.6H_2O$ calc. %
Mo	17,94	18,03
(CN)	19,71	19,53
K	29,85	29,37
O per ossidazione	3,004	2,975

L'analisi del sale dimostrò dunque trattarsi del cianuro rosso-violetto di Hoffmann ed Heide, che dobbiamo ritenere contenga l'anione complesso più stabile, perchè formatosi unico pur partendo da soluzioni che contengono almeno tre sali diversi, che logicamente possiamo ritenere degli osso— o acquo-composti di molibdeno. Sono in corso dei tentativi per separare i composti costituenti il miscuglio cristallino ottenuto dell'olio verde dal quale con alcali si è precipitato il cianuro rosso-violetto.

([1]) *Rosenheim*, Z. anorg. allgem. Chem., 65. 166.

* * *

L'azione dell'idrogeno solforato sopra le soluzioni di cianuro potassico e di molibdato alcalino portano, come lo dimostrano le esperienze dianzi descritte, alla formazione iniziale di osso— od acquocianuri e degli ottocianuri di molibdeno tetravalente. Fino a tanto che hanno luogo queste reazioni il colore della soluzione varia dall'azzurro al verde.

Continuando nell'azione dell'idrogeno solforato sulla soluzione verde il colore passa a verde-giallo e contemporaneamente si deposita, qualora la soluzione sia sufficientemente concentrata, una sostanza allo stato solido: microcristallina di colore azzurro molto scuro.

Per tale preparazione si sciolsero in quanto basta di potassa caustica, 20 gr. di MoO_3 e si aggiunsero 40 gr. di KCN e si portò con acqua il volume totale a 200 cc. Su questa soluzione si fece agire una corrente di idrogeno solforato. Il colore della soluzione varia nel modo anzi descritto e si ha notevole sviluppo di calore. Si continuò l'azione dell'idrogeno solforato fino ad avere colorazione verde-gialla. A questo punto si nota la separazione di una sostanza allo stato solido; si sospende allora l'introduzione dell'idrogeno solforato e si lascia in riposo per 24 ore.

Dopo questo tempo si filtra, si lava abbondantemente con acqua e alcool, per evitare il separarsi di altri composti sotto forma di olii, da ultimo si lava con alcool a 95° fino a scomparsa della reazione alcalina. Siccome in tal modo si osservò che difficilmente si arrivava ad ottenere il composto allo stato sufficientemente puro, si sciolse il sale in acqua, ottenendo una soluzione intensamente colorata in azzurro, e si riprecipitò con una soluzione concentrata di idrato potassico. Si ha precipitazione abbondante; dopo alcun tempo si filtra, si lava con alcool fino a scomparsa della reazione alcalina. Dopo questa ripreeipitazione il composto può considerarsi sufficientemente puro.

L'analisi del composto si eseguisce trattando la soluzione acquosa del sale ripetutamente con bromo e tirando a secco a b. m. Il residuo si scioglie in ammoniaca. Solo dopo ripetuti trattamenti con bromo, si riesce ad ottenere una soluzione ammoniacale perfettamente incolora. La soluzione, resa fortemente ammoniacale, si sottopone all'azione dell'idrogeno solforato. Il solfomolibdato formatosi si decompone con acido cloridrico, si filtra il solfuro separatosi e colle dovute precauzioni lo si traforma in ossido che si pesa. Nel filtrato si elimina per ebollizione l'idrogeno solforato e si precipita a caldo con cloruro di bario; il solfato di bario separatosi si filtra, si lava e si pesa. Nel fil-

trato si precipita l'eccesso di cloruro di bario con acido solforico. Il filtrato si tira a secco in capsula di platino e il residuo si pesa come solfato potassico. La determinazione del potassio si eseguì anche precipitando prima il molibdeno come solfuro e tirando a secco il liquido filtrato, senza eseguire la determinazione dello zolfo sulla stessa quantità di sostanza. La determinazione dello zolfo si eseguì anche trattando a b. m. la soluzione acquosa del sale con un eccesso di soluzione ammoniacale di nitrato di argento. Si ha, come vedremo in seguito, ossidazione del sale con separazione di argento metallico e formazione di solfuro di argento. La miscela di solfuro di argento e di argento metallico si ossida con acqua di bromo, si separa il bromuro di argento, e nel filtrato si determina l'acido solforico formatosi per ossidazione del solfuro di argento.

I risultati analitici ottenuti sono i seguenti:

	trov. %	per $\left[Mo\frac{S}{(CN)_4}\right]K_3.2H_2O$
Mo	24,2 ; 24,46 ; 24,35	24,91
S	8,1 ; 8,03 ; 8,18 (da Ag_2S)	8,32
N	14,36 ; 14,30	14,54
K	30,78 ; 30,94	30,43
H_2O	—	9,35

Non si eseguì la determinazione dell'acqua perchè la sostanza si decompone al riscaldamento.

Il sale si presenta sotto forma di polvere microcristallina di colore azzurro molto carico e di tale colore è pure la sua soluzione acquosa. La soluzione acquosa cambia dopo 1-2 giorni il suo colore in violetto.

La formula del composto presuppone la presenza di molibdeno trivalente. Per rendersi effettivamente conto del grado di ossidazione del molibdeno si sottopone il composto all'ossidazione. Il permanganato potassico era già a priori da escludersi perchè, mentre esso poteva ossidare direttamente il molibdeno, non si poteva rendersi conto sul modo di reagire di esso collo zolfo contemporaneamente presente. Sono infatti noti i molti infruttuosi tentativi compiuti per ossidare i solfuri con permanganato potassico, che portarono alla conclusione che l'ossidazione deve avvenire in modo molto complesso. Tra i metodi conosciuti adatti alla determinazione del grado di ossidazione, rimanevano ancora l'ossidazione con una soluzione ammoniacale di argento [5] e con sali ferrici [6].

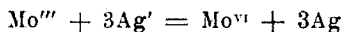
[5] *Philipp* e *Schwebel*, Ber.. 12, 2234 (1879). [6] *Friedheim* e *Hoffmann*, Ber,. 35, 791 (1902).

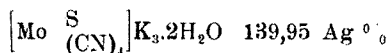
Tutti e due i metodi però non si presentavano scevri da inconvenienti data la composizione del sale, il primo per la presenza di zolfo, che col sale di argento avrebbe dato certamente solfuro, il secondo per la presenza del gruppo (CN) e dello zolfo che avrebbero potuto reagire coi sale ferrico. È noto infatti che l'idrogeno solforato libero e i solfuri anche insolubili, vengono intaccati in soluzione acida dal cloruro e solfato ferrico e ossidati, senza reazioni secondarie, a zolfo.

Trattando la soluzione acida per H_2SO_4 del nostro sale con solfato ferrico in eccesso si osserva un viraggio immediato dal colore azzurro al bruno e, riscaldando la soluzione in corrente di anidride carbonica, un intorbidamento e separazione di zolfo. Le determinazioni del sale ferroso formatosi nella ossidazione, pur avvicinandosi alla teoria, non sono sufficientemente costanti per poter essere considerate convincenti.

L'ossidazione con soluzioni ammoniacali di sali d'argento portò a risultati tali da non permettere dubbio sulla valenza del molibdeno contenuto nel sale esaminato. L'operazione si eseguiva nel modo seguente: ad una quantità nota del sale, sciolta in poca acqua, si aggiungevano 25 cc. di ammoniaca nella quale era stato disciolto un gr. di AgCl. Si lasciava a b. m. finchè la soluzione fosse perfettamente limpida e ben deposto il precipitato formatosi. Si filtrava, si lavava con ammoniaca concentrata, poi con una soluzione di $NH_4NO_3 + NH_3$, si scioglieva in acido nitrico e si pesava l'argento come cloruro.

Il precipitato era costituito da solfuro di argento e da argento metallico, per cui considerando che tre equivalenti di argento erano richiesti per l'ossidazione del molibdeno:

$$Mo''' + 3Ag' = Mo^{VI} + 3Ag$$

e due venivano fissati sotto forma di solfuro, Ag_2S, il sale nella sua completa decomposizione richiedeva 5 equivalenti di argento cioè per

$$\left[Mo \begin{matrix} S \\ (CN)_4 \end{matrix}\right] K_3 . 2H_2O \quad 139,95 \ Ag \ \%$$

Sperimentalmente si trovò: 130,7 %; 132,4 Ag %.

I risultati ottenuti confermano in modo indubbio la presenza di molibdeno trivalente nel composto esaminato. È del resto ben noto che

la determinazione del grado di ossidazione colla soluzione ammoniacale di un sale di argento difficilmente porta a risultati teorici [7].

Ultimamente è stato proposto [8] un metodo di determinazione quantitativa volumetrica del molibdeno al massimo per riduzione con soluzioni titolate di cloruro cromoso. La determinaziono del punto finale della reazione si compie per via elettrometrica. Si nota infatti una brusca variazionc della forza elettromotrice quando il molibdeno passa allo stato trivalente, variazione che è molto più netta rispetto a quelle che si osservano nel passaggio alle forme di ossidazione superiore. Questo comportamento dei sali di molibdeno poteva, logicamente, essere preso in considerazione per determinare il grado di ossidazione di esso nei suoi sali. Infatti, mentre per i sali a grado di ossidazione superiore al trivalente si dovrà consumare una certa quantità di riducente per portarli a questo grado, per quelli trivalenti non si dovrà notare alcun consumo di reattivo. La preparazione della soluzione di cloruro cromoso e il dispositivo sperimentale, usato nelle determinazioni, è identico a quello descritto da Zintl e Rienäcker [9].

Per la determinazione si scioglie il sale in esame in 20 cc. d'acqua bollita, esente da ossigeno, vi si aggiunge una soluzione satura a caldo di KCl in 50 cc. di acqua e 50 cc. di acido cloridrico concentrato. Prima dell'aggiunta, la soluzione di KCl si mantiene per mezz'ora in ebollizione in corrente di anidride carbonica in modo da eliminare l'ossigeno disciolto. Come elettrodi si usano un filo di platino ed un elettrodo a calomelano. La valvola elettrolitica si riempie con una soluzione satura di KCl. La titolazione si eseguisce alla temperatura di 80-100° in ambiente di anidride carbonica.

I risaltati sperimentali sono riportati nella Tab. I, per un sale di molibdeno esavalente, nella Tabella II per un sale tetravalente e nella Tab. III per un sale trivalente e graficamente nel diagramma fig. 1.

(7) *O. O. Collemberg*, Z. anorg. allgem. Chem., **12**, 281 (1922). (8) *H. Brinzinger* e *Oschatz*, Z. anorg. allgem. Chem., **165**, 221 (1927). (9) *Zintl* e *Rienäcker*, Z. anorg. allgem. Chem., **165**, 221 (1927).

TABELLA I.

cm³ $CrCl_2$	Millivolt	cm³ $CrCl_2$	Millivolt
0	403	15	107
1	401	15,5	38
2	386	16	24
3	367	16,5	13
4	360	17,5	0
5	358	18	—25
6	350	19	—30
7,5	333	20	—35
8	332	21	—42
10	326	23	—47
11	316	24	—55
12	300	26	—66
13	283	28	—75
14	253	32	—88

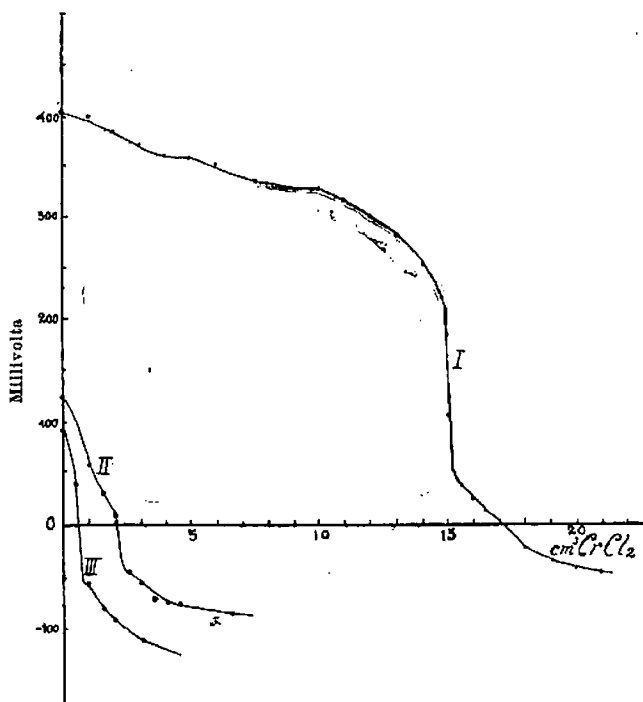
TABELLA II.

cm³ $CrCl_2$	Millivolt
0	124
0,9	35
1,5	30
2	10
2,5	—44
3	—55
3,5	—71
4	—77
4.5	—78
6,6	—84

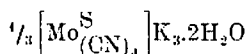
TABELLA III.

cm³ $CrCl_2$	Millivolt
0	95
0,5	41
1	— 58
1,5	— 80
2	— 82
3	— 91
5	—112
10	—228

La curva indicata con I nella fig. 1 è relativa a molibdato potassico. Si nota in essa nettamente il passaggio della forma esavalente alla pentavalente e meno bene, ma pure in modo apprezzabile quello della forma penta— alla tetravalente. Brinzinger e Oschatz nelle loro esperienze non notano questo passaggio. Nettissimo è poi il passaggio dalla forma tetravalente alla trivalente. La curva indicata con II nella fig. 1 mostra il comportamento alla riduzione con cloruro cromoso dell'ottocianuro di molibdeno preparato col nostro metodo. Si nota nettamente il periodo di riduzione della forma tetravalente alla trivalente. La curva indicata con III rappresenta l'andamento della riduzione del ciansolfocomposto, antecedentemente descritto. Il potenziale negativo si stabilisce

dopo l'aggiunta di pochi decimi di cc. di $CrCl_2$, Questo consumo è probabilmente dovuto ad un principio di ossidazione del composto.

La quantità di sostanza usata nelle esperienze di riduzione dei vari sali di molibdeno è sempre stata eguale rispetto al molibdeno.

Per cercare di determinare la basicità del sale si eseguirono anche delle misure di conduttività a varie diluizioni per poi risalire ad essa basandoci sulla regola di Ostwald. Le misure di conduttività dimostrarono anche che le molecole non sono più complesse e non contengono più atomi di molibdeno:

$$^1/_3 \left[Mo^{S}_{(CN)_4} \right] K_3.2H_2O$$

v = 32	64	128	256	512	1024
Λ_v = 94,0	102,8	113,8	119,8	126,2	133,3

$\Delta = 39,3$

Le misure vennero eseguite a 18°. Con ogni probabilità durante la diluizione ha luogo una leggera decomposizione idrolitica che si può

anche dedurre dall'aumento di Λ_∞ coll'aumentare della diluizione. La conduttività equivalente massima fu calcolata dalle Λ_v secondo Bredig [10] applicando la formula $\Lambda_\infty = \Lambda_v + nC_v$, dove n è la basicità del sale e C_v una costante che varia colla temperatura e la concentrazione.

Ponendo n = 3 si hanno i seguenti valori dedotti da quelli esposti antecedentemente:

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\Lambda_\infty =$	134,0	134,8	137,8	137,9	139,2	142,3

L'aumento di Λ_∞ si fa risentire in limiti sufficientemente ristretti per cui si può dedurre e il debole grado della dissociazione idrolitica, che subisce il sale in soluzione acquosa, e la trivalenza dell'anione, che a priori si era ammessa per il calcolo. Dalla regola di Ostwald per cui $\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ è compreso tra n 11 e n 12, per i sali potassici, si può dedurre che essendo uguale a 39,3, l'acido da cui deriva il sale studiato è trivalente e non ha peso molecolare multiplo di quello che risulta dai dati analitici.

Dai dati sperimentali, che sono stati antecedentemente esposti, crediamo di poter ritenere dimostrata la formula ricavata dai dati analitici.

CONCLUSIONI.

a) si è studiato un modo semplice di preparazione degli ottocianuri e acquocianuri di molibdeno tetravalente;

b) si è dimostrata la possibilità di riduzione dei sali di molibdeno esavalente a trivalente per mezzo dell'idrogeno solforato in presenza di cianuri alcalini;

c) si è preparato un nuovo ciansolfocomposto del molibdeno trivalente studiandone le principali proprietà;

d) è stato proposto un nuovo metodo per determinare il grado di ossidazione dei sali di molibdeno a grado di ossidazione non inferiore al trivalente.

Le ricerche su questa reazione vengono continuate sul molibdeno ed estese anche al wolfranio.

Padova. — R. Scuola d'Ingegneria. Istituto di Chimica Industriale ed Applicata. Marzo 1928.

[10] *Bredig*, Z. phys. Chem., **13**, 191 (1894).

SERONO Cesare e CRUTO Alfonso. — Emanazioni di raggi ultravioletti di alcuni fosfatidi organici dopo la loro irradiazione.

In questi ultimi tempi, specialmente per opera di ricercatori inglesi ed americani, si è studiato l'azione dei raggi ultravioletti, che si producono usualmente colle lampade di quarzo a vapore di mercurio, sulle sostanze alimentari e specialmente sugli olii di origine animale o vegetale onde accrescerne il loro potere vitaminico. Si è visto che gli olii grezzi, sia animali che vegetali, contengono una sostanza lipoidea che irradiata ha la proprietà di agire come vitamina antirachitica negli animali in esperimento, resi rachitici artificialmente con una dieta appropriata.

In primo tempo si era creduto che questa proprietà fosse dovuta alla colesterina, lipoide di cui non si conosce altro che la formula chimica grezza, ma non la costituzione, che si trova in tutti i viventi, sia vegetali, sia animali, e di cui sono ricchi i grassi grezzi, specialmente l'olio di fegato di merluzzo.

Ma si è visto che la colesterina pura irradiata, non acquistava proprietà antirachitiche. Si è visto invece che la colesterina impura ottenuta specialmente da certi funghi e sopratutto dalla segala cornuta, possiede questa proprietà.

Questa colesterina irradiata per un tempo che varia da 20 minuti a due ore, diventa gialla ed acquista proprietà antirachitiche.

Da cui quindi la moda oggigiorno di irradiare gli olii grezzi, che si dice diventano immensamente più attivi che non l'olio di fegato di merluzzo ordinario e purificato che non contiene più colesterina. Questa colesterina grezza fu chiamata ergosterina perchè proveniente dalla segala cornuta.

Purificando questa colesterina, le proprietà antirachitiche si perdono. Si dedusse quindi che l'impurità in essa contenuta, che diventa gialla alle radiazioni, era quella che acquistava le proprietà antirachitiche e la si classificò tra i lipoidi di origine ignota.

Noi abbiamo compiuto queste ricerche. studiando dal punto di vista fisico-chimico se queste colesterine erano capaci di fissare i raggi ultravioletti, di immagazzinarli e di emetterli successivamente.

Abbiamo in primo tempo irradiato della colesterina pura per una ora, e poi abbiamo sovrapposto al recipiente una pellicola fotografica molto sensibile, lasciandola in piena oscurità per 20 ore. Sviluppata la lastra, questa non si dimostrò per nulla impressionata. Abbiamo

ripetuto la medesima esperienza con eteri di colesterina (oleato e linoleato) composti che a certe temperature si comportano come dei cristalli liquidi dando vivacissime tutte le colorazioni dello spettro solare, ma anche in questo caso il risultato fu negativo.

Operando invece su ergosterina pervenuta dalla Casa Boehringer, che la prepara per uso medico, abbiamo visto che essa alla radiazione diveniva gialla, e ci parve notare che questa dopo essere rimasta a contatto per 20 ore con la pellicola fotografica l'aveva leggerissimamente impressionata.

Purificata questa colesterina con l'alcool, abbiamo separato una piccola parte gialla cerosa e della colesterina la quale più non ingialliva alle radiazioni; mentre invece la piccola quantità di sostanza gialla cerosa irradiata nuovamente, impressionava la lastra debolmente, ma visibilmente. Questa sostanza conteneva fosforo organico.

Allora abbiamo ripetuto le esperienze sopra la miscela di colesterina e fosfatidi (lecitina) che si estraggono dal giallo di uovo con l'alcool, ed abbiamo osservato che questo insieme di lipoidi, irradiato, impressionava in seguito molto visibilmente le pellicole fotografiche, per modo da poter far risaltare i disegni praticati in uno schermo in piombo frapposto tra la lastra e la sostanza irradiata, in guisa che nelle parti traforate della lastra di piombo (impermeabile ai raggi ultravioletti) si aveva una emissione di raggi che impressionava la pellicola.

Ripetute esperienze su questa miscela di colesterina e fosfatidi hanno dato sempre risultato positivo. Aggiungendo alla colesterina pura delle traccie di fosfatidi, questa acquistava la proprietà di riemettere le radiazioni ultraviolette. Che si tratti di radiazioni ultravioletti, è provato dal fatto che queste non attraversavano una lastra di vetro ordinaria frapposta fra la sostanza e la pellicola fotografica.

I fosfatidi irradiati non presentano al buio una fosforescenza visibile.

Questi fosfatidi irradiati colla lampada a mercurio munita dello schermo di Wood (lunghezza d'onda 360-350) impressionano fortemente la lastra fotografica. Identico risultato si ha esponendoli per sei ore alla luce solare. La cerebrina pura e la clorofilla danno anch'esse gli stessi fenomeni.

Noi ci troviamo quindi di fronte ad un fatto di straordinaria importanza, non solo dal punto di vista fisico-chimico e biologico, ma specialmente dal punto di vista energetico.

Siamo cioè i primi a dimostrare che i fosfatidi sono capaci di fissare e di emettere in seguito le radiazioni ultraviolette.

Noi non formuliamo per ora ipotesi arrischiate; ma siccome questi lipoidi sono sparsi dappertutto, negli organismi vegetali ed animali, può darsi che essi siano quelli che hanno la funzione di immagazzinare in

un primo tempo l'energia solare, che poi utilizzano nel vivente per ottenere quelle meravigliose reazioni chimiche di sintesi e di scissioni che nei nostri laboratori spesso non possiamo ottenere, e in qualche caso otteniamo con dei reattivi molto energici.

Con molta probabilità le esperienze che si stanno facendo dai biologi sui rapporti tra azione vitaminica ed irradiazione, si devono alla proprietà che hanno i fosfatidi di riemettere le irradiazioni ultraviolette.

Quindi le radiazioni ultraviolette, la cui energia chimica è enorme opererebbero nel vivente in un modo ancora ignoto, che noi andiamo studiando nei nostri Laboratori per spiegare il meccanismo.

Per ora ci limitiamo al fatto sperimentale osservato, fatto sperimentale che modifica ancora una volta le nozioni che noi abbiamo sulla radio attività.

Roma. — Laboratorio scientifico dell'Istituto Serono. Giugno 1928.

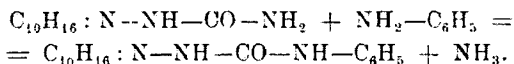
MORANI Valentino. — Idrazoni fenil e α-naftil carbammici della canfora inattiva.

Nel corso di alcune ricerche, eseguite di recente sull'olio essenziale italiano di salvia officinale, sono riuscito ad isolare, scindendo il prodotto di condensazione con la semicarbazide dei cristalli di canfora che in soluzione alcoolica si mostravano inattivi alla luce polarizzata. Ora, se l'esistenza in un olio essenziale della canfora allo stato inattivo può apparire singolare, in quanto oggi è accettato che in natura esistano solo le due note forme otticamente attive, ed inattiva è ritenuta esclusivamente la canfora ottenuta per sintesi o per racemizzazione, purtuttavia un tal caso trova già dei riscontri, non però confermati in seguito, nella letteratura del principio del secolo scorso; si trova infatti riferito nell'opera del Semmler [1]: « Den inaktiven Kampher will Proust im Rosmarin, Majoran, Lavendel, und Salbeiöl beobachtet haben, ebenso soli nach Dumas das Lavendelöl inaktiven Kampher enthalten ».

Pertanto, mostrandosi necessaria una conferma sull'identità del chetone, che era caratterizzato dal suo punto di fusione 176,5-177° e da quello del semicarbazone 236-238°, ho preparato l'ossima, ed in pari tempo ho

[1] *Semmler*, Die Ätherische Öle. Verlag von Veit u. C. Leipzig, 3, 342 (1906).

trattato il semicarbazone con anilina a caldo, allo scopo di ottenere l'idrazone fenil carbammico (fenil semicarbazone), giusta la reazione descritta da Borsche e Merkwitz ([2]):

$$C_{10}H_{16}:N-NH-CO-NH_2 + NH_2-C_6H_5 =$$
$$= C_{10}H_{16}:N-NH-CO-NH-C_6H_5 + NH_3.$$

ed applicata da questi autori anche per la canfora.

Il punto di fusione e la inattività ottica dell'ossima hanno confermato trattarsi effettivamente di canfora inattiva (d-l-canfora); la preparazione dell'idrazone fenil carbammico ha portato ad un risultato nuovo, diverso cioè da quello ottenuto precedentemente da Borsche e Merkwitz ([3]). Mentre cioè questi Autori, trattando il semicarbazone della d-canfora erano giunti ad un prodotto fondente a 153-154°, e tale risultato ho potuto confermare partendo da una d-canfora del commercio, trattando invece nelle stesse condizioni il semicarbazone ottenuto dalla salvia e fondente a 236-238°, ho avuto un corpo che aveva p. f. 171°,5-172°,5. Per tale proprietà, tale composto si presta dunque a caratterizzare la canfora inattiva, ciò che non è possibile con gli altri derivati, ossima, semicarbazone ecc., attenendosi ai soli punti di fusione, che sono identici per le forme attive ed inattive.

Ho voluto poi constatare se una tale differenza di comportamento fra derivati delle due forme della canfora, si ripetesse con altri composti dello stesso tipo, ed all'uopo ho studiato il modo più conveniente per condensare l'α-naftilamina con i semicarbazoni ([4]), preparando più volte l'α-naftil semicarbazone dell'acetofenone, e passando poi alla preparazione dei derivati della d- e della d-l-canfora; anche in questo caso si è presentata una notevole differenza fra i punti di fusione dei due derivati, quello della forma attiva fondendo a 172°,5 e quello dell'inattiva a 179-180°.

È sorta a questo punto la necessità di paragonare nei riguardi di tale comportamento, la canfora della salvia con quella ottenuta per sintesi dal pinene dell'essenza di trementina; perchè, come è noto, mentre per la presenza nella formola di Bredt di due atomi di carbonio asimmetrici sono da prevedere quattro forme otticamente attive e due inattive, soltanto la metà di esse sono conosciute, e se eventualmente gli idrazoni fenil carbammici delle canfore inattive delle due provenienze

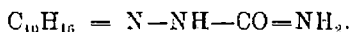
([2]) Ber., 34, 4297 (1901). ([3]) Ber., 37, 3182 (1904). ([4]) I detti AA., avevano preparato i β-naftilsemicarbazoni dell'acetone, dell'acetofenone e dell'aldeide salicilica.

avessero avuto proprietà differenti, ciò avrebbe indicato la possibilità di isolare e studiare anche i due antipodi ottici, oltre al racemo, finora sconosciuti.

Ora, se questo non si è avverato, poichè una canfora sintetica ha fornito fenil e α-naftilsemicarbazone dai punti di fusione identici a quelli dei composti preparati dalla salvia, — potendo questi essere propri di ambedue le forme racemiche, — non si può escludere che per la salvia possa invero trattarsi del secondo racemo, quello formato cioè dagli antipodi sconosciuti, senza ricorrere al suo sdoppiamento [5] e ciò mi riprometto di dimostrare se potrò disporre di nuovo materiale.

* * *

In proposito di questi derivati dei semicarbazoni, che furono preparati la prima volta per altra via da Curtius ed Hofman [6], mi sembra opportuno rilevare l'importanza che essi hanno per l'identificazione dei composti a funzione carbonilica, e specie dei chetoni; più di una volta ho dovuto ricorrere alla loro preparazione, nello studio degli olii essenziali, nei casi in cui le proprietà dei semicarbazoni davano risultati non decisivi. Ad es., dall'olio essenziale di menta puleggio di Sicilia, avevo ricavato [7], per condensazione con la semicarbazide, oltre ad un semicarbazido-semicarbazone, due prodotti fondenti l'uno a 224-225° e l'altro a 174-175°, rispondenti alla stessa formola:

$$C_{10}H_{16} = N-NH-CO=NH_2.$$

Il secondo poteva essere confuso con il semicarbazone del pulegone (p. fus. 172°), chetone questo che poteva del resto ben ammettersi presente in una essenza di menta puleggio, sia pure mescolato ad un altro chetone. Trattato con anilina esso fornì una sostanza fondente a 193°,5-194° diverso perciò dal derivato dal pulegone che, giusta le indicazioni di Borsche e Merkwitz [8], fonde a 132-133°. Il fatto invece che anche dall'altro prodotto, fondente a 224-225°, si ottenne un composto iden-

(5) *Debierne* (C. R., 128, 1110 (1899) dimostrò che la i-canfora, ottenuta da quella naturale per racemizzazione col cloruro di alluminio, è formata dai due antipodi noti, sdoppiando il sale di cinconina dell'acido r-canforico risultante per ossidazione. (6) J. pr. Chem., [2] 53, 530 (1896). (7) Ann. Chim. appl., 8, 292 (1924). (8) Ber., 37, 3183 (1904).

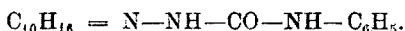
tico servì a dimostrare chiaramente che i due semicarbazoni sono due forme derivanti dallo stesso chetone, il Δ^{1}-mentenone-3, e non i derivati di due chetoni.

Ma altri vantaggi presentano questi composti nell'identificazione dei chetoni. È da riconoscere la maggiore facilità con cui si persegue lo scopo per mezzo dei semicarbazoni, che sono prodotti generalmente solidi, che si ottengono per lo più con ottimi rendimenti, si purificano e si caratterizzano facilmente, quando altri derivati non sono così vantaggiosi, come le ossime che sono in molti casi liquide, i fenil-, bromo-, e nitro fenil idrazoni, che sovente per i chetoni degli olii essenziali, sono difficilmente ottenibili o purificabili e spesso anche non si ritrovano i loro dati nella letteratura. Ora, quando il semicarbazone non basta a chiarire l'identità della sostanza di partenza, evidentemente è più semplice trasformare il semicarbazone ottenuto, con una reazione spedita e non richiedente reattivi speciali, in un prodotto altrettanto facilmente caratterizzabile, piuttosto che adibire una nuova quantità di sostanza ad una preparazione di esito dubbio.

Necessiterà solo formare un corredo maggiore di dati intorno a tali composti, sui quali, per quanto io abbia indagato nella letteratura, nessuno si è occupato posteriormente a Borsche e Merkwitz.

PARTE SPERIMENTALE.

Idrazone fenil-carbammico (fenil-semicarbazone) della d-l-canfora.

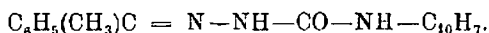
$$C_{10}H_{16} = N-NH-CO-NH-C_6H_5.$$

Gr. 1 di semicarbazone della d-l-canfora, ottenuto dall'essenza di salvia e fondente a 236-238°, addizionato di gr. 5 di anilina, vien fatto bollire a ricadere per 5'. Dopo raffreddamento si aggiunge poco alcool e si versa in 40 cc. di acido acetico al 10 %. Le gocce oleose giallicce che si raccolgono al fondo, si rapprendono entro una notte in massa solida. Il liquido è decantato e la massa, lavata con acqua, viene cristallizzata dall'alcool di 95° bollente. Si raccoglie così, con rendimenti quasi teorici, una sostanza in lunghi aghi ed in ciuffi anulari che, dopo una successiva cristallizzazione dall'alcool, fonde a 171°,5-172°,5.

trov. %: N 14,86.

per $C_{17}H_{23}ON_3$ calc. : 14,74.

La preparazione è stata ripetuta partendo da una canfora sintetica della firma Schering, inattiva alla luce polarizzata. L'idrazone fenil carbammico fuse a 171-172°.

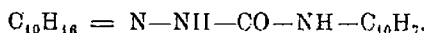
Idrazone α-naftil-carbammico (α-naftil-semicarbazone) dell'acetofenone.

$$C_6H_5(CH_3)C = N-NH-CO-NH-C_{10}H_7.$$

Gr. 1 di semicarbazone dell'acetofenone (p. f. 202-203° dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool) e gr. 6 di α-naftilamina, triturati in mortaio, sono riscaldati in un bagno d'olio a 200° per 10'. Dopo raffreddamento il prodotto della reazione, rappreso in massa solida, si tratta con alcool a 95° bollente e si porta su filtro, dove la parte insolubile, viene ancora lavata con alcool bollente. Questa parte, che fonde a 250-255°, e che è costituita da dinaftilurea, forma più del 30 % del prodotto della reazione. La parte solubile in alcool, che è formata invece dall'idrazone, cristallizza in aghetti leggerissimi, debolmente grigio violacei, riuniti in ciuffi, fonde a 207-208° (a 208° dopo una nuova cristallizzazione).

Allo scopo di evitare la formazione della dinaftilurea si è tentato con successo la preparazione in soluzione nella chinolina; gr. 1 di semicarbazone e gr. 0,8 di α-naftilamina, addizionati di gr. 5 di chinolina, sono posti a ricadere per 5'; dopo raffreddamento si versa il liquido in acido solforico diluito a freddo (cc. 80 di H_2SO_4 $^N/_2$); la chinolina viene così fissata e l'idrazone insolubile, solidificatosi, viene cristallizzato dall'alcool. Rendimenti pressochè teorici. P. f. 208°.

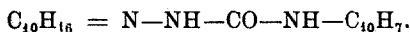
trov. %: N. 14,04.
per $C_{19}H_{17}ON_3$ calc. : 13,86.

Idrazone α-naftil-carbammico (α-naftil-semicarbazone) della d-canfora.

$$C_{10}H_{16} = N-NH-CO-NH-C_{10}H_7.$$

Con ambedue i metodi descritti per il composto precedente, si arriva dal semicarbazone della d-canfora, ad una sostanza, che cristallizza dall'alcool diluito in una polvere cristallina grigio violacea; osservata sotto il campo del microscopio si presenta in tavolette allungate ed in aghetti. P. f. 172°,5.

trov. %: N 12,61.
per $C_{21}H_{25}ON_3$ calc. : 12,54.

Idrazone α naftil-carbammico (α-naftil-semicarbazone) della d-l-canfora.

$$C_{10}H_{16} = N—NH—CO—NH—C_{10}H_7.$$

Da gr. 0,90 di semicarbazone ottenuto dalla salvia e gr. 0,70 di α-naftilamina per ebollizione con gr. 5 di chinolina durante 5', trattamento con 80 cc. di acido solforico $^N/_2$ e purificazione dall'alcool di 95°. Piccoli ciuffi cristallini leggermente rosei dal p. fus. 179-180°.

trov. %: N 12,70.

per $C_{21}H_{25}ON_3$ calc. : 12,54.

Lo stesso composto, preparato dalla canfora sintetica Schering, fuse egualmente a 179 180°.

Roma. — R. Stazione Chimico-Agraria. Aprile 1928.

GIACALONE Antonino. — **Riduzione dei chinoni per mezzo della fenilidrazina.**

Da tempo la fenilidrazina ha trovato impiego come mezzo di riduzione.

Così Barr [1] dimostrò, che il gruppo $—NO_2$ del nitrofenolo o— e p— viene ridotto da questa base: ed un anno dopo O. Fischer e Wacker [2], trovavano che anche il gruppo —NO del nitrosofenolo e delle nitrosobasi aromatiche viene ridotto ad $—NH_2$. Walter [3] ha osservato, fra l'altro, che l'azobenzina si riduce in idrazo, l'amidoazobenzina in parafenilendiammina, mentre che la diazoamidobenzina reagisce con esplosione. Nel 1905, G. Oddo e Puxeddu [4] scopersero che la fenilidrazina reagisce a 100° con gli ossiazocomposti, dando i corrispondenti aminofenoli.

Non si è pensato però, finora, di usare questa base per la riduzione dei chinoni ad idrochinoni. Ora tale nuovo impiego della fenilidrazina presenta interesse perchè, evitandosi l'ambiente acquoso, ciò ehe con i comuni metodi non è possibile, permette, con maggiore semplicità e rapidità di operazioni, di ottenere un buon prodotto di riduzione.

È superfluo notare come gli idrochinoni, essendo prodotti molto delicati e ossidabili, si alterino più facilmente e più rapidamente in un

(1) Ber., **20**, 1497 (1887). (2) Ber., **21**, 2609 (1888); **22**, 622 (1889). (3) J. prakt. Chem., **52**, 141 (1895); **53**, 433 (1896). (4) Questa Gazzetta, 35, II, 598 (1905).

solvente come l'acqua, onde nella pratica si rendono necessarie talune precauzioni.

Un altro vantaggio sta nel fatto che con questo metodo, molto semplice, si ottengono buoni rendimenti, ciò che è da tenersi in conto, specialmente quando ci si trova davanti a piccole quantità di sostanza.

Nella parte sperimentale sarà sufficientemente chiarito il modo di operare.

Qui vogliamo notare soltanto, che la rapidità di riduzione è diversa per i vari chinoni.

Così, dei tre chinoni provati, il benzochinone reagisce con la fenilidrazina violentemente ed istantaneamente, così da richiedere l'impiego del benzolo come mitigante; ancora con vivacità reagisce il timochinone, mentre che col naftochinone la reazione è progressiva, epperò questo prodotto può mettersi in diretto contatto con la fenilidrazina (rileviamo anzi, che se si opera in presenza di un solvente come mezzo mitigante (benzolo) la reazione non avviene).

L'antrachinone, come dall'anidride solforosa, non viene ridotto neppure dalla fenilidrazina, anche dopo avere riscaldato per due ore, a differenza dei veri chinoni.

L'eguale comportamento dei chinoni impiegati, mi autorizza a ritenere che la reazione sia d'indole generale. Tuttavia, onde poterla meglio studiare, l'estenderò ad altri chinoni non appena me ne sarò fornito. Farò rilevare in ultimo che, se non è stata usata la fenilidrazina pura con i chinoni, ne sono stati impiegati i suoi sali, in soluzione acquosa, conducendo però a prodotti di condensazione. Così, mentre io con l'impiego della fenilidrazina pura sull'α-naftochinone ho ottenuto il naftoidrochinone, Th. Zinke ed H. Bindewald ([5]), trattando lo stesso naftochinone, sospeso in acido acetico, con soluzione acquosa di cloridrato di fenilidrazina, ottennero un prodotto che riconobbero uguale al benzolazo-α-naftolo.

PARTE SPERIMENTALE.

1. Chinone e fenilidrazina.

Aggiungendo la fenilidrazina pura al chinone secco, la reazione è violenta, addirittura esplosiva. Per mitigarla, si scioglie il chinone in benzolo e vi si aggiunge, a poco a poco, una soluzione di fenilidrazina

([5]) Ber., 17, 3026 (1884).

in benzolo, fino a che il prodotto della reazione, che da principio è diventato bruno, si schiarisce, e cessa lo sviluppo gassoso. I cristalli precipitati si separano per filtrazione dalle acque madri benzoliche, si lavano con nuovo benzolo e, ricristallizzati da questo solvente a caldo, fondono a 169°.

La miscela di prova con idrochinone fonde essa pure a 169°. Trattasi quindi dell'idrochinone.

2. Timochinone e fenilidrazina.

A gr. 1 di timochinone sciolto in poco benzolo, si aggiunge una soluzione di fenilidrazina in benzolo, a poco a poco e agitando. Si ha riscaldamento con sviluppo di gas. La fenilidrazina si aggiunge fin che cessa quest'ultimo (gr. 1 circa è sufficiente).

Lasciando raffreddare si deposita tosto il prodotto di riduzione cristallizzato. Si allontanano le acque madri benzoliche e il prodotto si discioglie in benzolo a caldo, da cui, col raffreddamento, si separa in piccoli cristalli bianchi che fondono a 140°.

Trattasi quindi del timoidrochinone, per il quale la letteratura dà p. f. 139°,5.

3. Naftochinone e fenilidrazina.

A gr. 1 di naftochinone, polverizzato e messo al fondo di una piccola bevuta, si aggiungono gr. 2 di fenilidrazina e si agita con un termometro. Dopo pochi secondi la reazione incomincia e rapidamente diviene viva, mentre la temperatura raggiunge i 45-50°.

Al prodotto della reazione, di colore violaceo, si aggiunge benzolo per allontanare la fenilidrazina che non ha reagito e l'anilina. Resta indisciolta la sostanza ottenuta, che, lavata con nuovo benzolo, si cristallizza da questo solvente a caldo o dal cloroformio.

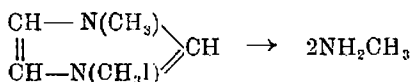
Si ottengono così squamette bianche che, all'aria, presto imbruniscono. Fondono a 175° annerendo. Trattasi quindi del naftoidrochinone.

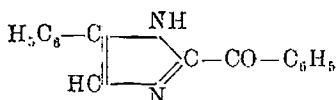
Palermo. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Aprile 1928.

GASTALDI C. e PRINCIVALLE E. — Comportamento dei composti pirazinici. - Nota I.

Esponiamo in questa prima Nota, e comunicheremo in seguito, i risultati delle nostre ricerche, sul comportamento dei composti pirazinici.

Nei migliori trattati di chimica organica [1], è riportata la reazione di Rung-Behrend-Pinner [2], come caratteristica dei composti imidazolici.

$$\begin{array}{l} CH-N(CH_3) \\ \| \qquad\qquad\quad \rangle CH \\ CH-N(CH_3I) \end{array} \rightarrow 2NH_2CH_3$$

Pinner, che ha completato le ricerche sullo svolgimento della reazione, l'ha proficuamente impiegata per stabilire la presenza del nucleo imidazolico nella pilocarpina [3]. Successivamente si è servito della stessa reazione per attribuire la struttura del 2-benzoil 5-fenilimidazolo:

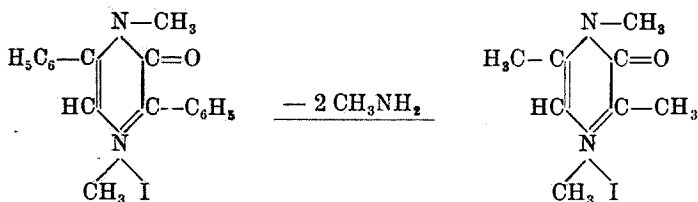
$$\begin{array}{l} H_5C_6-C - NH \\ \quad\;\; \| \qquad\quad \rangle C-CO-C_6H_5 \\ \quad HC - N \end{array}$$

ad un composto che risulta per azione dell'ammoniaca sul fenilgliossal [4]; in questo caso però Pinner è incorso in un errore, perchè la reazione non è, come egli considerava, e come fino ad ora si riteneva, caratteristica dei composti imidazolici.

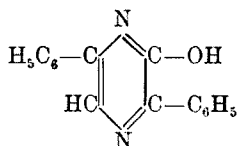
Le nostre ricerche dimostrano che i derivati della ossipirazina hanno un comportamento identico.

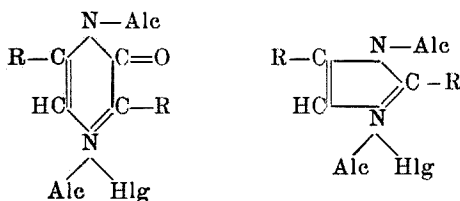
Infatti dalla 2,5-difenil-6-ossipirazina e dalla 2,5-dimetil-6-ossipirazina, si ottengono i rispettivi jodometilati della 1-metil-2,5-difenil-6-cheto-1,6-diidropirazina e della 1-metil-2,5-dimetil-6-cheto-1,6-diidropirazina,

(1) *Meyer* e *Jacobson,* Org. ch. II_3, 444 (Ediz. II) Richter's org. Chemie, II, 794 (Ed. XI). (2) Ann., 271, 34 (1892); Ber., 35, 2444, 2457 (1902). (3) Ber., 35, 2441 (1902). (4) Ber., 38, 1532 (1905).

i quali si decompongono per azione degli idrossidi dei metalli alcalini eliminando i due atomi di azoto sotto forma di metilammina:

```
         N—CH3                                          N—CH3
H5C6—C ╱    ╲ C=O                              H3C— C ╱    ╲ C=O
     ‖         |                                     ‖         |
    HC ╲    ╱ C—C6H5       — 2 CH3NH2               HC ╲    ╱ C—CH3
         N                 ──────────                    N
        ╱ ╲                                             ╱ ╲
     CH3   I                                         CH3   I
```

ed è perciò che Pinner, erroneamente, ha attribuito la struttura del 2-benzoil-5-fenilimidazolo citato (5) alla 2,5-difenil-6-ossipirazina:

```
           N
H5C6—C ╱  ╲ C—OH
     ‖        |
    HC ╲  ╱ C—C6H5
           N
```

Risulta quindi evidente che la *reazione di Rung-Behrend-Pinner non può più considerarsi come caratteristica dei composti imidazolici;* assai probabilmente l'analogia di comportamento delle due serie di composti:

```
        N—Alc
R—C ╱     ╲ C=O                 R—C ── N—Alc
  ‖          |                     |        ╲ C—R
 HC ╲     ╱ C—R                   HC ══ N ╱
        N                              ╱ ╲
       ╱ ╲                          Alc   Hlg
    Alc   Hlg
```

è in relazione con l'uguaglianza degli aggruppamenti atomici:

```
      |                        ╲ ╱
 —C—N—C—                   =C—N=C—
  ‖    ‖                      |    |
```

(5) Il composto è riportato anche nell'« Alkaloidchemie » dello Smith, come appendice ai riferimenti della struttura della pilocarpina. Schmidt Die Alkaloidechemie in den Jahren, 136 (1904-1907).

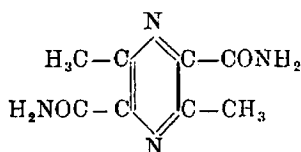
che in essi si riscontrano, e non è da escludersi che la stessa reazione sia data anche da altri composti eterociclici di struttura analoga.

Prima di intraprendere le ricerche, ci siamo assicurati dell'esattezza della struttura dei nostri composti, trasformandoli in derivati pirazinici noti.

PARTE SPERIMENTALE.

I composti impiegati per le nostre ricerche, e cioè: la 2,5-dimetil-3-6-dicianpirazina, la 2,5-difenil-3,6-dicianpirazina, la 2,5-dimetil-6-ossipirazina, e la 2,5-difenil 6-ossipirazina, li abbiamo preparati secondo le indicazioni date da uno di noi ([6]) e, per essere sicuri della loro struttura, l'abbiamo riconfermata trasformando il composto fondamentale, cioè la 2,5-dimetil-3,6-dicianpirazina, nell'acido 2,5 dimetil-3,6-pirazindicarbonico noto, preparando, come prodotto intermedio, la rispettiva diammide.

Diammide dell'acido 2,5-dimetil-3,6-pirazindicarbonico.

```
           N
   H3C—C//  \\C—CONH2
       |      |
H2NOC—C\\  //C—CH3
           N
```

Questo composto si ottiene con rendimento teorico, riscaldando per tre ore (due ore a 70° e un'ora a 115°) una soluzione di gr. 3,5 di 2,5-dimetil 3,6-dicianpirazina, in 14 cc. di acido solforico concentrato. Il prodotto della reazione si versa in acqua e, dopo essiccazione, si cristallizza dall'alcool. Aghetti bianchi, fusibili a 290°.

E' solubile poco a freddo, discretamente a caldo, nell'acido acetico glaciale, insolubile a freddo, poco a caldo nell'acqua e nell'alcool metilico ed etilico, insolubile in etere, benzene e cloroformio.

trov. %: N 28,76.

per $C_8H_{10}O_2N_4$ calc. : 28, 9.

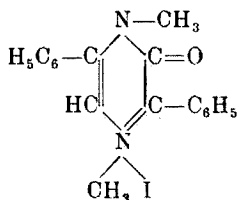
Acido 2-5-dimetil-3,6-pirazindicarbonico.

La diammide dell'acido 2,5-dimetil-3,6-pirazindicarbonico, si trasforma facilmente e quantitativamente col metodo di Bouveault nell'acido 2,5-dimetil-3,6-pirazindicarbonico, il quale, cristallizzato dall'acqua

([6]) Questa Gazzetta, 51, 244 (1921).

si presenta in prismetti leggermente giallognoli, fusibili, dopo disidratazione, a 194-195° [7].

Jodometilato della
1-metil-2,5-difenil-6 cheto-1,6-diidropirazina.

```
           N—CH3
          /  \
H5C6—C         C=O
     ||         |
     HC        C—C6H5
       \      //
          N
         / \
      CH3   I
```

Questo composto, già descritto da Pinner, come jodometilato del 1-metil 2-benzoil-5-fenilimidazolo, si ottiene con ottimo rendimento riscaldando in tubo chiuso a 100° per 10 ore, gr. 2,8 di 2,5-difenil-6-ossipirazina, con gr. 1 di idrossido di potassio e gr. 8,2 di joduro di metile, in 20 cc. di alcool metilico. Cristallizzato dall'acqua si presenta in prismetti rosso-mattone, fusibili a 216° con decomposizione, conforme a quanto riferisce il citato autore.

trov. %: I 31,20.
per $C_{18}H_{17}ON_2I$ calc. : 31,37.

Decomposizione del jodometilato e determinazione della metilammina.

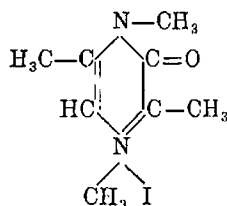
La decomposizione del jodometilato, l'abbiamo effettuata riscaldandolo con idrossido di potassio al 33 % (conc. 3 %) e la metilammina, raccolta su acido cloridrico, l'abbiamo dosata come cloroplatinato; il contenuto in platino ha confermato che nella reazione si svolge esclusivamente metilammina.

trov. %: CH_3NH_2 10,15
per $C_{18}H_{17}ON_2I$ calc. : 15,35.
trov. %: Pt 41,47.
per $(CH_3NH_2HCl)_2PtCl_6$ calc. : 41,33.

La decomposizione, anche dopo 24 ore di riscaldamento, non è completa, e piccolissima quantità di metilammina si svolgono ancora, però la petcentuale ottenuta (10,15) dimostra che entrambi gli atomi d'azoto del nucleo pirazinico, si eliminano sotto forma di metilammina. In ogni modo lo svolgimento di questa reazione sarà interpretato quando riferiremo sull'apertura del nucleo pirazinico.

[7] Siccome il punto di fusione da noi trovato, differisce alquanto da quello dato da Wleügel (200°-201°), Ber., 15, 1051 (1882), così abbiamo trasformato l'acido nell'estere dietilico, il quale, cristallizzato dall'alcool, fonde esattamente a 85°-86° conforme ai dati di Wleügel, Ber., 15, 1053 (1882).

Jodometilato della
1-metil-2,5-dimetil-6-cheto-1,6-diidropirazina.

```
          N—CH3
         / \
H3C—C//    \C=O
     ||      |
    HC\\    /C—CH3
        \\ /
         N
        / \
     CH3   I
```

Questo composto, che non è descritto nella letteratura chimica, si ottiene con buon rendimento, riscaldando in tubo chiuso, a 100° per 10 ore, gr. 1,5, di 2,5-dimetil-6-ossipirazina in 15 cc. di alcool metilico, con gr. 0,75 di idrossido di potassio e gr. 6,7 di joduro di metile; il solvente si elimina nel vuoto a temperatura ambiente, e il residuo, costituito da una massa cristallina bruna, si cristallizza ripetutamente da alcool. Allo stato puro il prodotto si presenta in laminette giallo-verdastre, fusibili a 215° con decomposizione.

E' solubilissimo in acqua, discretamente a freddo e molto a caldo nell'alcool metilico ed etilico.

trov. %: I 45,02; N 9,72.
per $C_8H_{13}ON_2I$ calc. : 45,36; 10.

Decomposizione del jodometilato e dosamento della metilammina.

Questa sostanza l'abbiamo decomposta riscaldandola con idrossido di potassio al 33 % (conc. 3 %) per 20 ore all'ebollizione. La metilammina, raccolta su acido cloridrico, l'abbiamo dosata come cloroplatinato. Il contenuto di platino del cloroplatinato, dimostra che nella reazione si svolge solamente metilammina.

trov. %: CH_3NH_2 15,70.
per $C_8H_{13}ON_2I$ calc. : 22,15.
trov. %: Pt 41,39.
per $(CH_3NH_2.HCl)_2PtCl_4$ calc. : 41,33.

Anche questa decomposizione, come si rileva dal quantitativo di metilammina dosata, non è completa; infatti, anche in questo caso abbiamo osservato che piccolissime quantità di metilammina si svolgono anche dopo 20 ore di riscaldamento; in ogni modo il valore trovato (15,70 %) dimostra che anche in questo caso, entrambi gli atomi d'azoto si eliminano sotto forma di metilammina.

Sassari. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Aprile 1928.

LEVI G. R. — **Identità cristallografica delle due forme di ossido mercurico.**

In un lavoro pubblicato quattro anni fa in questa Gazzetta ([1]) dimostravo con l'esame roentgenografico, in accordo con le vedute di W. Ostwald, l'identità delle due forme rossa e gialla di ossido mercurico.

Tale mio risultato veniva confermato tre anni dopo da R. Fricke ([2]) e più recentemente da W. Zachariasen ([3])) Quest'ultimo autore studiava anche il reticolo cristallino dell'ossido mercurico.

Contemporaneamente all'ultimo lavoro citato il sig. N. H. Kolkmeijer presentava all'Accademia Reale delle Scienze di Amsterdam ([4]) un lavoro dal titolo « Purezza fisica e roentgenogrammi delle polveri » nel quale contestava le mie conclusioni in un modo che potrò definire per lo meno curioso. Dato il titolo generico; del lavoro, ed il sunto assai breve e vago che di esso fa il Chemisches Zentralblatt ([5]) non ne sarei certo venuto a conoscenza del contenuto se il Chemical Abstracts ([6]) in un sunto apparso quasi contemporaneamente al precedente non avesse chiaramente indicato il mio nome e l'affermazione specifica che a parere del Sig. Kolkmeijer i miei risultati non sono conclusivi.

In breve le argomentazioni di questo autore possono così venire riassunte. Dopo aver ricordato che una differenza delle due forme gialla e rossa sarebbe stata trovata da Cohen mediante lo studio degli elettrodi: Hg HgO giallo—KOH ; Hg HgO rosso—KOH, dichiara che negli ultimi tempi Cohen si è avvicinato all'opinione di Ostwald cioè alla mia conclusione. Tuttavia Kolkmeijer ritiene di poter infirmare le mie conclusioni non procedendo ad esperienze od osservazioni sulla questione specifica ma fotografando delle miscele di stagno bianco e stagno grigio ed osservando che in queste non è possibile vedere nessuna delle linee, anche delle più forti, della forma grigia quando questa è contenuta il 10 % e poche e difficilmente quando è contenuta il 20 %.

Inoltre a parere di questo autore anche M. R. Andrews ([7]) avrebbe osservato un fatto analogo e cioè per leghe di ferro nichelio fino al 20 % di nichelio non si sarebbero avute linee. Tale interpretazione di Kolkmeijer dei risultati di Andrews è a mio parere un grossolano errore. Andrews non dice ciò, afferma che si hanno le linee del ferro e non quelle del nichel semplicemente perchè si ha una soluzione solida con reticolo del tipo del ferro il che è profondamente diverso dall'affermare come fa Kolkmeijer che l'assenza delle linee si debba a scarsa sensibilità del metodo.

([1]) Questa Gazz., **54**, 709 (1924). ([2]) Zeit. anorg. u. allg. Chem., **166** 244 (1927). ([3]) Zeit. phys. Chem., **128**, 421 (1927). ([4]) K. Ak. v. Wetensch. Amsterdam, **36**, 1084 (1927). ([5]) I. 1613 (1928). ([6]) **22**, 1056 (1928). ([7]) Phys. Rev., **17**, 261 (1921).

Infine Kolkmeijer avanza l'ipotesi che le due forme da me studiate possano essere delle miscele anzicchè dei prodotti puri: egli osserva che il 10 od anche il 20 % di una forma estranea può in certi casi sfuggire all'esame roentgenografico e da ciò ne trarrebbe argomento per intaccare le mie conclusioni mentre le suffraga perchè, qualora si voglia supporre che le due forme da me studiate non fossero state assolutamente pure, se ne concluderebbe che le impurezze non avrebbero disturbato i relativi fotogrammi.

Quanto però tale considerazione debba essere presa con riserva, pur essendo contraria alla tesi che l'autore vuol sostenere, non occorre io dimostri qui perchè di ciò mi sono occupato in precedenti lavori; in uno di essi ho mostrato appunto il rovescio di tale caso facendo notare che l'argento è rilevabile in miscela col suo ossido meglio coi raggi X che con la bilancia ([8]).

Ho voluto, malgrado l'inconsistenza delle osservazioni di Kolkmeijer rifotografare la forma rossa usando i singoli individui cristallini, la cui purezza è facilmente controllabile al microscopio, ruotando il preparato. Ho potuto così confermare che le linee, punteggiate a causa delle grosse dimensioni dei singoli cristallini, coincidono perfettamente con quelle di un fotogramma dello stesso prodotto macinato e del prodotto giallo. Un fotogramma di tal genere è naturalmente troppo puntiforme e perciò non omogeneo per prestarsi ad una microfotometria. Per avere linee abbastanza distanziate usai anticatodo di ferro. L'intensità delle linee della forma gialla risultò eguale a quelle della forma rossa leggermente macinata; l'identità dei due fotogrammi non può comunque essere messa in dubbio.

Anche i pesi specifici delle due forme risultarono pressochè identici: 11,24 forma giallo, 11,19 forma rossa: tali valori sono in ottimo accordo con quello calcolato dalle misure roentgenografiche, 11,22.

Nessuna differenza fu osservata in fotogrammi normali, sovraesposti o sotto esposti.

Riassumendo: in relazione a quanto sopra viene confermata l'identità cristallografica delle forme gialla e rossa di ossido mercurico; si esclude la possibilità che la identità venga attribuita a piccole quantità di una forma nell'altra in modo da aversi le linee di una sola forma in entrambi i casi; viene rilevato la non comparabilità dell'esempio stagno bianco e stagno grigio col caso in questione; viene mostrato che l'interpretazione data da Kolkmeijer al caso delle leghe di ferro nichel è errata.

Milano. — Istituto di Chimica Generale e Chimica Fisica della R. Università
Maggio 1928.

([8]) Questa Gazz., 54, 598 (1924).

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1928 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

NATTA G. e STRADA M. — Ossidi ed idrossidi del cobalto.

Ricchissima di dati e di osservazioni ma oltremodo caotica, è la vecchia letteratura nel campo degli ossidi e degli idrossidi del cobalto. Non è possibile qui riassumere, sia pur brevemente, tutto quello che è stato scritto su quell'argomento in quel periodo della chimica, che crediamo sia ora definitivamente tramontato, in cui si descrivevano i più inverosimili composti, la cui esistenza e la cui formula chimica erano solo stabiliti in base ai risultati di incomplete o di mal interpretate analisi di prodotti, spesso molto impuri, se non addirittura costituiti di miscele eterogenee.

Basti osservare che furono descritti ben 12 ossidi del cobalto: Co_2O, CoO, Co_8O_9, Co_4O_5, Co_3O_4, Co_7O_{10}, $Co_{13}O_{19}$, Co_2O_3, $Co_{10}O_{16}$, $Co_{12}O_{19}$, Co_3O_5, CoO_2, ed oltre un quindicina di idrossidi di costituzione definita, oltre ad una larga serie di prodotti aventi un tenore d'acqua variabile.

Sebbene nessuno oggi possa accettare, senza incredulità, l'esistenza come individui chimici, di un gran numero di tali ossidi, che però sono descritti in molti dei principali testi [1], ciò non di meno abbiamo creduto utile fare una revisione dei vecchi lavori, per stabilire con metodi analitici e con la determinazione di proprietà fisiche, quali la struttura cristallina, quali e quanti ossidi ed idrossidi, chimicamente definiti, possegga il cobalto.

Questa determinazione appare ora particolarmente interessante dopo i recenti lavori sugli ossidi del nichelio e dopo che Lunde [2] in un suo lavoro sui sesquiossidi dei metalli del gruppo del ferro afferma che il Co_2O_3 non esiste se non allo stato amorfo, mentre è noto che la maggior parte degli ossidi di quel tipo hanno struttura romboedrica (tipo ematite).

Abbiamo osservato che la maggior parte dei vecchi sperimentatori non ha seguito i metodi più adatti all'analisi degli ossidi ed idrossidi che ritenevano contenessero del cobalto tri o tetravalente.

(1) Gmelin-Kraut's Handbuch der Anorganischen Chemie, VII ed., Band V, abt. 1, pp. 216 e ss.; *Moissan H.*, Traité de Chimie Minerale, 4, pp. 174 e ss. (2) *Lunde G.*, Z. Anorg. allg. Chem., 163, 345 (1927).

È importantissima la determinazione dell'ossigeno attivo, ossia quello in eccesso del rapporto 1 O : Co, determinazione che è stata spesso trascurata.

I vecchi sperimentatori non potevano disporre di metodi fisici o chimico-fisici per separare le eventuali miscele o per distinguerne i componenti e già a priori si è indotti a credere che molti dei composti descritti non siano che miscele di ossidi più semplici più o meno idratati.

Noi abbiamo ripetuto la maggior parte delle vecchie preparazioni ed abbiamo determinato, nei prodotti esaminati, l'ossigeno attivo col solito metodo di Bunsen, (ossia per titolazione iodometrica del cloro, svolgentesi nella dissoluzione in acido cloridrico concentrato); il cobalto come metallo, e per molti prodotti abbiamo anche determinato l'acqua combinata, scacciandola per riscaldamento e fissandola in tubetti di assorbimento a cloruro di calcio. L'ossigeno non attivo è stato calcolato in base alla percentuale di cobalto fornita dall'analisi e ciò è lecito in

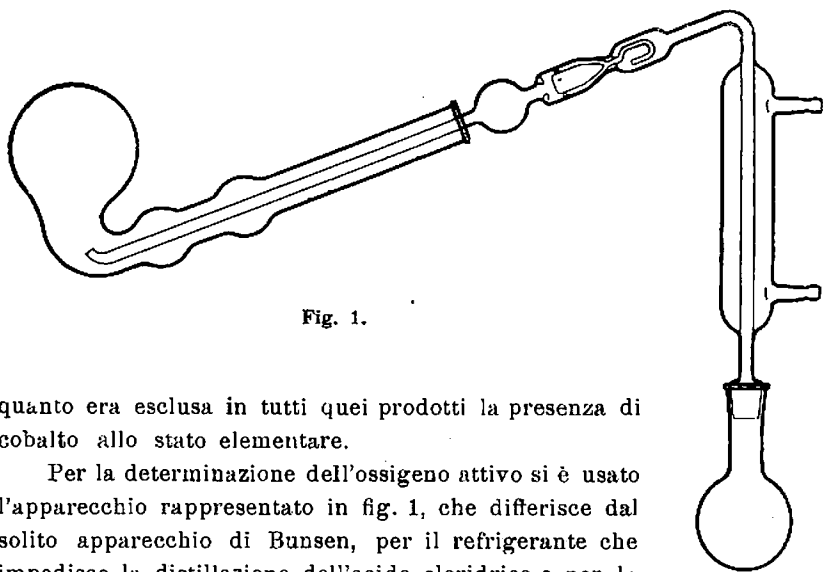



Fig. 1.

quanto era esclusa in tutti quei prodotti la presenza di cobalto allo stato elementare.

Per la determinazione dell'ossigeno attivo si è usato l'apparecchio rappresentato in fig. 1, che differisce dal solito apparecchio di Bunsen, per il refrigerante che impedisce la distillazione dell'acido cloridrico e per la valvola a galleggiante che evita i risucchi. Tale apparecchio è risultato particolarmente utile per l'analisi di quei prodotti che, come gli spinelli del cobalto trivalente, sono lentamente solubili nell'acido cloridrico.

Ci siamo inoltre valsi dei metodi dell'analisi röntgenografica, i quali in molti casi già fornirono importanti risultati nello stabilire l'esistenza

o la non esistenza di molti composti chimici e in particolare di ossidi metallici ([3]).

OSSIDO ED IDROSSIDO COBALTOSI: CoO e $Co(OH)_2$.

Già uno di noi ha determinato col metodo delle polveri la struttura cristallina dell'ossido cobaltoso CoO e dell'idrossido cobaltoso $Co(OH)_2$ ([4]). L'ossido cobaltoso era stato preparato per riscaldamento dell'idrossido cobaltoso in corrente di azoto, l'idrato per precipitazione da una soluzione bollente di cloruro di cobalto con idrato sodico e per essiccamento a 80° pure in corrente di azoto.

L'ossido cobaltoso presenta una struttura cubica tipo faccie centrate. Le linee dei fotogrammi ottenuti con un anticatodo di nichelio sono riportate nella tabella 1, dove sono indicati gli indici delle faccie, e per ciascuna di queste il valore calcolato per il lato della cella elementare, la intensità osservata e quella calcolata.

Risulta come lato della cella a = 4,22 Å. La densità calcolata 6,22 L'ossido cobaltoso appare isomorfo con quello ferroso e con l'ossido di nichelio che hanno la medesima struttura e rispettivamente lati della cella elementare di circa 4,17 e 4,29 Å.

I fotogrammi dell'idrossido cobaltoso si ordinano invece per una struttura romboedrica tipo brucite. Nei valori riportati in tabella 1, relativi ad un fotogramma ottenuto con anticatodo di nichelio, si calcola un lato della cella elementare a = 3,19 Å. ed un rapporto assiale c/a = 1,46. I valori dell'intensità calcolati si riferiscono ad una posizione degli atomi di ossigeno nel reticolo che corrisponde al parametro u = 0,25 ([5]). Anche l'idrossido cobaltoso è isomorfo con quello ferroso ([6]) e con quello di nichelio ([7]) che hanno rispettivamente lati della cella di 3,25 e 3,07 Å e rapporti assiali di 1,38 e 1,50. Per maggiori dettagli sulle strutture reticolari, dell'ossido e dell'idrossido cobaltosi vedi i nostri precedenti lavori nell'argomento.

([3]) *G. R. Levi* ed *A. Quilico,* Sulla non esistenza del sottossido di argento. Questa Gazzetta, 39, 588 (1924); *G. R Levi* e *G. Tacchini,* Sulla non esistenza del sottossido di nichelio. Questa Gazzetta, 40, 28 (1925); *A. Ferrari*, Il sottossido di piombo. Questa Gazzetta, 41 (1926). ([4]) *G. Natta* e *A. Rejna,* Rend. Acc. Lincei, 4, 6°, 48 (1926). ([5]) *G. Natta,* questa Gazzetta 58, 344 (1928). ([6]) *G. Natta* ed *E. Casazza,* Rend. Acc. Lincei, 5. 6°, 803 (1927). ([7]) *G. Natta* ed *A. Rejna,* Rend. Acc. Lincei, 4, 6°, 54 (1926).

TABELLA N. 1.

CoO					Co_3O_4					$Co(OH)_2$					Co_2O_3				
hkl	sen $\theta/_2$	a	Intensità		hkl	sen $\theta/_2$	a	Intensità		hkl	sen $\theta/_2$	a	Intensità		hkl	sen $\theta/_2$	a	Intensità	
			Oss.	Calc.				Oss.	Calc.				Oss.	Calc. $n = 0{,}25$				Oss.	Calc.
111	0,3347	4,165	f	162	202	0,2929	8,01	mf	1068	001	0,1788	3,15	f	2640	101	0,2588	4,52	mf	—
002	0.3969	4,174	ff	467	113	0,3428	8,00	ff	3777	100	0,2998	3,18	mf	977	002	0,2924	4,63	f	—
220	0,5592	4,190	ff	403	004	0,4136	8,00	mf	1571	002 101	0,3491	3,25 3,18	fff	5843	110 102	0,3583	4,66 4,62	f	—
113	0,6543	4 200	mf	109	224	0,5055	8,02	d	560	102	0,4613	3,19	ff	6425	112	0,4669	4,60	f	—
222	0,6837	4,200	f	182	151	0,5439	7,92	f	1250	110 003	0,5196	3,19 3,26	f	2731	202	0,5124	4.62	mf	—
331	0,8573	4.215	mf	108	440	0,5844	8,00	ff	4137	111	0,5490	3,19	mf	1401	—	0,5373	—	d	—
204	0 8810	4,205	ff	760	351	0,6156	7,97	dd	130	200	0,6030	3,17	dd	201	203	0,6041	4,64	mf	—
224	0,9586	4,235	fff	1195	260	0 6520	8,03	dd	324	103	0.6129	3.18	mf	1778	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	353	0,6770	8,00	mf	777	201 112	0.6276	3,18 3,20	mf	1522	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	262	0 6819	8,03	d	31	202	0,6973	3,20	mf	1496	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	444	0,7150	8.00	d	460	113	0.7458	3,18	m	744	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	700	0,7235	8,01	dd	16	104	0,7793	3,19	md	288	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	246	0,7716	8,015	d	565	120 203	0,7983	3,17 3,20	mf	1747	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	713 553	0,7912	8,02	f	2155	121	0,8180	3,17	f	2694	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	800	0,8239	8,04	m	1552	122	0,8745	3,17	ff	4326	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	660	0,8734	8,045	md	1380	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	751	0,8902	8,05	mf	1312	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	840	0,9206	8,05	mf	1660	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Ossido salino di cobalto: Co_3O_4.

Anche l'ossido Co_3O_4 era stato precedentemente studiato da uno di noi ([8]) ed ottenuto per calcinazione a 700° del nitrato cobaltoso. Vedremo in seguito meglio le condizioni di formazione di questo ossido.

Nella tabella 1 sono pure riportati i valori calcolati da un fotogramma ottenuto con un tubo ad anticatodo di nichelio.

Anche l'ossido salino di cobalto risulta isomorfo con quello di ferro (magnetite) ed ha una struttura cubica del tipo degli spinelli. Per il lato della cella elementare, contenente 8 molecole, si calcola 8,05 Å (per la magnetite 8,37 Å) e per la densità 6,21. E' interessante rilevare che da risultati röntgenografici l'esistenza del Ni_3O_4 risulta molto dubbia.

Tentativi per la preparazione dell'ossido cobaltico: Co_2O_3.

Già in un precedente lavoro, uno di noi aveva accennato alle difficoltà che presenta la preparazione dell'ossido cobaltico e come la maggior parte dei prodotti descritti nella letteratura o messi in commercio come tali, altro non siano che miscele diverse contenenti principalmente Co_3O_4. Dalla vecchia letteratura l'esistenza del sesquiossido di cobalto appare indubbia. Numerosi sono i metodi indicati per ottenere il Co_2O_3 ed i suoi idrati. Per il Co_2O_3 anidro sono proposti:

a) il debole arroventamento del nitrato cobaltoso ([9]);

b) il riscaldamento all'aria di una miscela di cloruro cobaltoso e e carbonato sodico ([10]);

c) l'evaporazione di una soluzione di cloruro cobaltoso e clorato potassico, calcinazione e lavaggio del residuo ([11]).

Abbiamo innanzi tutto ripetuto questi metodi.

Dal nitrato cobaltoso per calcinazione al di sopra dei 300° abbiamo ottenuto sempre e soltanto del Co_3O_4. L'analisi ha rilevato una percentuale di ossigeno attivo riferito al cobalto eguale ai $^2/_3$ di quella che si calcolerebbe per il Co_2O_3. Inoltre i fotogrammi presentano soltanto le linee del reticolo del Co_3O_4.

([8]) *G. Natta* e *F. Schimd*, Rend. Acc. Lincei, 4, 6°, 145 (1926). ([9]) *Proust*, J. Phys. 63 421; *Beetz*, Pogg. A., 61, 472 (1844); *Winkelblech*, Ann., 13, 148, 253 (1835). ([10]) *Hess*. Pogg., 26, 375 (1832). ([11]) *L. Thompson*, Zeit. Anal. Chem., 3, 375 (1864).

Abbiamo allora tentato di decomporre il nitrato a temperature più basse. Sotto i 250° non si riesce a scacciare completamente l'acido nitrico e le determinazioni dell'ossigeno attivo riescono errate. Soltanto per lungo riscaldamento a 265° si ottiene la decomposizione completa del nitrato. Il prodotto ottenuto, a questa temperatura che conteneva il 70,12 % di Co ed il 6,37 % di ossigeno attivo (teorico pel Co_3O_4, 73,43 di Co e 6,66 % di O) diede un fotogramma contenente esclusivamente le linee del Co_3O_4. Questo prodotto contiene ancora una certa quantità d'acqua.

Soltanto per calcinazione del nitrato a temperature superiori si ottiene l'ossido salino allo stato molto puro, di composizione quasi teorica. A 700° abbiamo ottenuto un ossido contenente 73,40 % di Co e 6,59 % di O attivo.

Come risulta da questi dati per calcinazione del nitrato non si ottiene che dell'ossido salino e non si può ottenere il sesquiossido di cobalto.

Le linee dell'ossido salino sono pure date da un prodotto fornito come ossido cobaltico dalla Ditta Kahlbaum.

Anche con gli altri metodi, dal cloruro di cobalto per via secca con carbonato sodico, dalla soluzione di cloruro cobaltoso e clorato potassico per evaporazione e calcinazione del residuo verso i 300°, abbiamo pure ottenuto dei prodotti formati quasi esclusivamente da Co_3O_4, le cui linee solo si ritrovavano nei fotogrammi.

Coi metodi indicati nella letteratura viene così dimostrato che non si riesce ad ottenere l'ossido cobaltico.

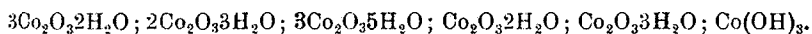
Questi risultati non ci indussero però ad escludere ogni possibilità di esistenza del Co_2O_3 e ad abbandonare la ricerca. L'esistenza del cobalto trivalente nell'idrato cobaltico è indubbia. Che l'idrossido cobaltico non sia un perossido, lo dimostra il fatto che lo si può ottenere per precipitazione con soda dalla soluzione di solfato cobaltico. Composto quest'ultimo che indubbiamente contiene del cobalto trivalente, tanto è vero che è capace di fornire degli allumi coi metalli del gruppo del potassio.

Preparazione dell'ossido cobaltico: Co_2O_3.

Non avendo dato i metodi descritti per ottenere il Co_2O_3 risultati positivi, abbiamo tentato di prepararlo diversamente. Abbiamo creduto che tali metodi non portino al Co_2O_3 per la sua instabilità a temperatura elevata, ma sopratutto perchè nella graduale ossidazione che av-

viene per via secca, appena si forma dell'ossido di cobalto trivalente, questo si salifica col cobalto bivalente ancora presente formando del Co_3O_4, molto stabile.

Abbiamo allora tentato un'altra via, quella di partire da un composto di cobalto già interamente trivalente, quale è l'idrossido cobaltico e di cercare di ottenere l'ossido anidro per disidratazione. Abbiamo prima preparato con diversi metodi l'idrossido cobaltico. Nella letteratura sono descritti numerosi idrati del Co_2O_3 di composizione variabile, contenenti una quantità di acqua varia a seconda del modo e delle condizioni di precipitazione e di essiccamento. Furono descritti come composti e analizzati allo stato secco dei prodotti aventi le seguenti composizioni:

$3Co_2O_32H_2O$; $2Co_2O_33H_2O$; $3Co_2O_35H_2O$; $Co_2O_32H_2O$; $Co_2O_33H_2O$; $Co(OH)_3$.

Furono anche descritti dei prodotti più idratati: $Co_2O_34H_2O$; e $Co_2O_35H_2O$.

Inoltre furono descritti dei prodotti, ottenuti per precipitazione dalle soluzioni di sali cobaltosi con alcali ed ossidanti (ipoclorito, ipoiodito, H_2O_2, persolfati, ecc.), contenenti una quantità di ossigeno combinato leggermente superiore a quella che corrisponde all'ossido Co_2O_3. Furono descritti da vari autori, ad es., l'ossido Co_3O_5 ed alcuni suoi idrati.

Noi abbiamo esaminato l'idrato cobaltico ottenuto per diverse vie:

d) precipitazione da una soluzione di sale cobaltico con alcali ed alogeni. Essiccamento all'aria, a 100°. in essiccatore su $CaCl_2$, su P_2O_5;

e) decomposizione del $CoCl_2$ con $KClO_3$ alla temperatura del b. m.;

f) decomposizione del $Co(ClO_3)_2$. Prodotto questo ottenuto per doppio scambio dal $CaSO_4$ con la quantità richiesta di $Ba(ClO_3)_2$, filtrazione ed evaporazione. Alla temperatura di 120° ottenemmo un prodotto di composizione corrispondente al $Co(OH)_3$;

g) fusione del $CoCl_2$ con Na_2O_2 e NaOH, lisciviamento della massa fusa ed essiccamento a 100°.

Provvedemmo poi alla disidratazione graduale di questi prodotti per riscaldamento a temperature man mano crescenti per tentare di giungere al Co_2O_3 anidro. Abbiamo esaminato sempre coi raggi X tutti i prodotti e per molti di essi abbiamo eseguito l'analisi. L'acqua combinata è stata determinata sperimentalmente per i prodotti n. 9 e n. 10, per gli altri è stata calcolata per differenza.

Nella tabella n. 2 sono riportati i dati analitici dei principali prodotti. Nella fig. n. 2 sono rappresentati schematicamente i fotogrammi ottenuti con tubi Coolidge ad anticatodo di nichelio. I nn. 1, 2, 3 rappresentano rispettivamente quelli dei composti: $Co(OH)_2$, CoO, Co_3O_4.

1- Co(OH)2
2- CoO
3- Co3O4
4-
5-
6-
7-
8-
9-
10-
11-
12-
13-
14-
15-
16-
17-
18-
19-
0
10
20
30
40
50
60
70

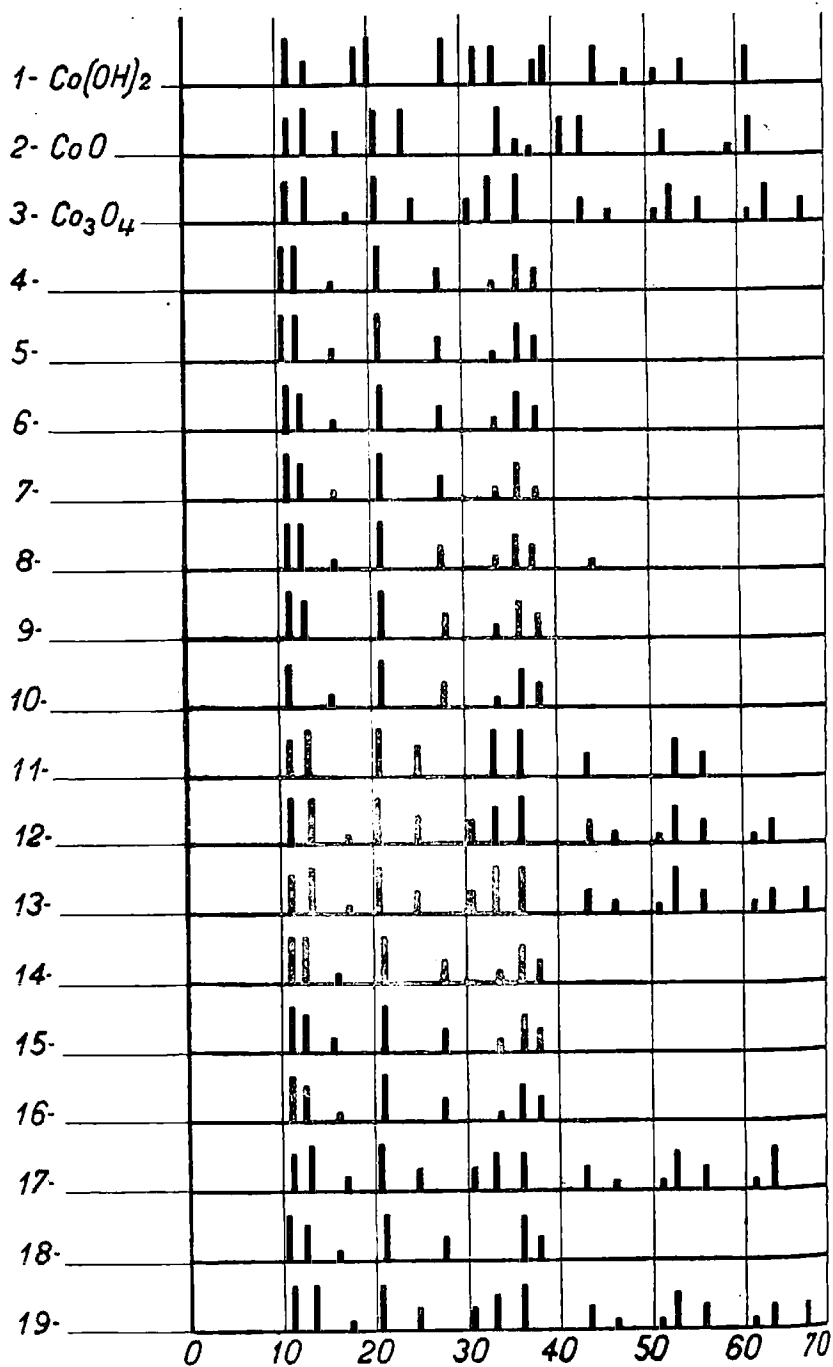



Fig. 2.

TABELLA N. 2.

N	Composizione trovata %				Form. teorica	Composizione calcolata %				Tipo fotogr.
	o	O_2 attivo	O_2 inattivo	H_2O		Co	O_2 attivo	O_2 inattivo	H_2O	
3	73,40	6,59	19,90	—	Co_3O_4	73,43	6,66	19,91	—	tipo Co_3O_4
4	62,88	7,08	17,06	12,98	$Co_2O_3H_2O$	64 20	8,60	17,40	9,80	» Co_2O_3
7	59,98	8.09	16,22	15,71	$Co_2O_32H_2O$	58.45	7,72	15,80	17,83	» »
8	62.01	7,47	16 81	13,71	$2Co_2O_33H_2O$	61,20	8,29	16,50	14,01	» »
9	61,—	8,25	16.48	12,35	$Co_2O_3H_2O$	64,20	8,60	17.40	9,80	» »
10	69,04	9,20	18,80	2.81	Co_2O_3	71,06	9,94	19,30	—	» »
11	73,41	6,63	19 905	—	Co_3O_4	73,43	6,66	19.91	—	» Co_3O_4
12	67,75	6.10	18,40	7.75	$Co_3O_4H_2O$	68,34	6.18	18,53	6 95	» »
14	55.60	7,01	15,10	22,29	$Co_2O_33H_2O$	53,63	7,27	14 60	24,50	» Co_2O_3
15	64.22	7,98	17,40	9,46	$Co_2O_3H_2O$	64,20	8,60	17,40	9,80	» »
16	63,20	7,04	17,06	12.70	$2Co_2O_33H_2O$	61,20	8,29	16,51	14,—	» »
18	66.76	8,85	18,18	6,29	$Co_2O_3H_2O$	64,20	8,60	17,40	9,80	» »
19	70,12	6,37	19,—	5,51	Co_3O_4	73,43	6,66	19,91	—	» Co_3O_4

Il prodotto n. 4 è dell'idrossido cobaltico ottenuto per precipitazione della soluzione di solfato cobaltoso con alcali e bromo, filtrazione, lavaggio ed essiccamento su P_2O_5 a 20°. I prodotti n. 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, furono ottenuti in modo analogo al n. 4 ma seccati all'aria, invece che su anidride fosforica, e rispettivamente alle temperature di 100°, 110°, 150°, 180°, 220°, 250°, 280°. I prodotti n. 7 e n. 9 sono stati seccati in corrente di ossigeno, così pure il n. 13 che è stato però scaldato sino a 280°.

Il n. 11 rappresenta il prodotto n. 9 fotografato dopo 4 mesi dalla preparazione e dopo successivo essiccamento all'aria a 200°.

I prodotti n. 14 e 15 provengono dalla decomposizione del clorato cobaltoso rispettivamente a 120° e 220°. I n. 16 e 17 rappresentano i prodotti di decomposizione della miscela cloruro cobaltoso-clorato potassico rispettivamente a 150 e 350°.

Il n. 18 rappresenta un prodotto ottenuto per fusione del carbonato di cobalto con perossido di sodio, lisciviamento con acqua e successivo essiccamento a 200°.

Il prodotto n. 19 proviene dalla prolungata calcinazione a circa 250° del nitrato sino a scomparsa della reazione dell'acido nitrico.

Tutti i fotogrammi dei prodotti (idrati dell'ossido cobaltico) ottenuti a temperature non superiori ai 250°, forniscono fotogrammi delle polveri con linee molto sbandate, dall'aspetto caratteristico delle sostanze costituite da elementi cristallini, poco sviluppati, delle dimensioni dei granuli dei colloidi. Il piccolo numero delle linee presenti fa supporre che questi prodotti abbiano una struttura cristallina ad ele-

vata simmetria, probabilmente esagonale o romboedrica. Eccettuata qualche differenza nella nettezza delle linee, dovute a differente sviluppo dei granuli, i fotogrammi di questi prodotti sono identici.

Durante la disidratazione dell'idrossido cobaltico $Co(OH)_3$, ottenuta per diverse vie, essiccamento su disidratanti, anche su P_2O_5, essiccamento all'aria o in corrente di ossigeno. non si osserva nessun cambiamento nell'aspetto e nella posizione delle linee dei fotogrammi delle polveri. Il prodotto n. 14 ottenuto a 120° corrisponde abbastanza bene alla composizione $Co(OH)_3$. Prodotti di composizione analoga si ottengono anche per essiccamento su disidratanti non molto energici, ad es., dopo qualche giorno di essiccamento su H_2SO_4, mentre su anidride fosforica abbiamo ottenuto un prodotto contenente una percentuale d'acqua leggermente inferiore a quella del composto $2Co_2O_3.3H_2O$.

Per essiccamento all'aria alla temperatura ordinaria si hanno invece dei prodotti contenenti più acqua di quanto corrisponde all'idrato $Co(OH)_3$.

Per essiccamento a temperature man mano più alte, diminuisce il tenore di acqua e si possono avere prodotti che casualmente corrispondono ad alcuni dei composti descritti nella letteratura ($2Co_2O_3.3H_2O$ il n. 8; $Co_2O_3.2H_2O$ il n. 7) o ad altri non descritti (ad es., $Co_2O_3.H_2O$, per essiccamento a 220° del prodotto di decomposizione del clorato).

La percentuale dell'acqua dipende anche dal tempo di essicamento e varia gradualmente colla temperatura, in modo analogo alla disidratazione degli idrogeli di sostanze colloidi.

Dopo un lungo riscaldamento a 250° si è ottenuto un prodotto contenente soltanto il 2,81 % di acqua ed avente una composizione molto vicina a quella teorica del Co_2O_3.

Questo metodo di preparazione del Co_2O_3 anidro è nuovo. Nella letteratura è detto ([12]) che per riscaldamento dell'idrato $Co(OH)_3$ questo non si trasforma nell'ossido Co_2O_3, mo prima perde acqua, poi acqua ed ossigeno, formando Co_3O_4 e soltanto dopo perde la restante acqua. Probabilmente i precedenti sperimentatori non avevano riscaldato per un tempo abbastanza lungo a temperature sufficientemente basse. Difatti per rapido riscaldamento del Co_2O_3 a temperature leggermente superiori (280°) noi abbiamo ottenuto sostanze (n. 12 e 13) contenenti ossigeno attivo nelle quantità corrispondenti al Co_3O_4 e che presentano nei fotogrammi solo le linee di questo composto.

Il prodotto ottenuto a 250° fornisce invece un fotogramma delle polveri, d'aspetto interamente diverso da quello del CoO e del Co_3O_4,

([12]) *Winkelblech*, loc. cit.

che non contiene linee di tali ossidi, ed avendo una composizione corrispondente a quella del Co_2O_3 si deve ritenere che rappresenti questo ossido.

Analisi del Co_2O_3

Per cento trovato riferito al prodotto anidro		Per cento teorico per Co_2O_3
Co	71,03	71,06
O attivo	9,46	9,64
O restante	19,29	19,30
Totale	99,78	100,00

Così ottenuto, l'ossido cobaltico è una polvere bruno-nera, ha un comportamento da colloide. come lo dimostra la larghezza delle linee dei fotogrammi e la facilità con cui riassorbe l'umidità dell'ambiente per ridare dei prodotti contenenti il 10, il 15 % ed anche più d'acqua.

Ne fu misurata la densità in un picnometro a toluolo, facendo prima il vuoto sopra il liquido per scacciare l'aria assorbita. Risulta così: $d = 5{,}086$. Non si può dare però un grande affidamento a questo valore, dato l'aspetto colloidale di questo prodotto e date le probabilità di errori che generalmente si presentano nella determinazione diretta della densità dei colloidi.

È interessante osservare che tutti i prodotti di idratazione del Co_2O_3, anche il prodotto avente composizione vicina a quella calcolata per il $Co(OH)_3$, presentano fotogrammi identici a quello del Co_2O_3, salvo leggere differenze nella larghezza delle linee.

È da osservarsi però che le densità apparenti dei prodotti di idratazione del Co_2O_3 sono minori di quella osservata per il Co_2O_3 anidro. Nella letteratura è dato 2,483 per l'idrato $Co_2O_3.2H_2O$ ([13]). Noi abbiamo ottenuto per l'idrossido cobaltico densità variabili tra 4,29 e 4,90, per il prodotto n. 8 in due determinazioni rispettivamente 4,46 e 4,47. Anche questi valori, per quanto le densità siano state misurate facendo il vuoto prima di ogni determinazione, non si possono ritenere scevri di errori, data la struttura colloidale dei prodotti esaminati.

Si nota un'analogia nel comportamento rispetto ai raggi X e perciò nella struttura cristallina degli idrossidi cobaltici e degli idrossidi stannici (acidi stannici). Pure questi presentano nei fotogrammi solo le linee dell'ossido anidro (cassiterite) ma soltanto sbandate per la loro

([13]) *Wermicke*, Pogg., 141, 120 (1870).

struttura colloidale. Questo loro aspetto è stato interpretato ammettendo che l'acqua di idratazione si inframmetta negli spazi vuoti del reticolo del SnO_2 senza deformarlo in modo sensibile. Questa supposizione però è in contrasto con il volume molecolare dell'acqua e con i diametri atomici dei suoi elementi componenti che non possono, date le loro dimensioni, entrare negli spazi vuoti interatomici dell'ossido stannico.

Si è anche supposto che gli acidi stannici siano per conto loro completamente amorfi e che non diano perciò linee nei fotogrammi coi raggi X, ma contengano sempre delle piccole quantità di ossido stannico diffuso allo stato colloidale, al quale si debbano attribuire le deboli linee dei fotogrammi.

Gli stessi ragionamenti si potrebbero estendere al caso degli idrossidi cobaltici. Però si deve notare che tanto l'ossido anidro Co_2O_3 quanto l'idrossido $Co(OH)_3$ presentano (a differenza dell'acido stannico, che da linee molto più deboli e più sbandate della cassiterite) fotogrammi perfettamente simili come intensità ed aspetto delle linee e quindi la seconda ipotesi non è valida. Si osserva inoltre che la densità dei prodotti idrati è inferiore a quella dell'ossido anidro, mentre si dovrebbe prevedere il contrario se l'acqua entrasse soltanto negli spazi interatomici dell'ossido cobaltico.

Bisognerebbe supporre che l'acqua occupi piuttosto gli spazi intercristallini, che sono notevoli data la struttura colloidale dei prodotti considerati. Ciò è confermato dalla proprietà degli idrati cobaltici di perdere e di riassorbire acqua in un modo che è caratteristico per i colloidi reversibili.

Infatti dei prodotti previamente seccati a 150°, contenenti circa una molecola e mezza di acqua ogni una di Co_2O_3, lasciati lungo tempo all'aria, riassorbono umidità in un modo reversibile sino a raggiungere un elevato tenore di acqua, maggiore di quello contenuto nell'idrato cobaltico $Co(OH)_3$, sino alla proporzione 4-5 molecole per ognuna di Co_2O_3 [14].

Struttura cristallina dell'ossido cobaltico.

Per completare il lavoro occorrerebbe determinare la completa struttura cristallina e reticolare dell'ossido cobaltico Co_2O_3. Determinazione questa che potrebbe fornire dei dati interessanti in quanto non è stato ancora determinato il raggio atomico dell'ione cobalto trivalente.

[14] *C. F. Cross*, J. Chem. Soc., 795 (1878).

I fotogrammi posseduti non sono i più adatti per una determinazione rigorosa di struttura per il debole numero di linee che presentano e soltanto per angoli di riflessioni piccoli, scomparendo le ultime linee, maggiormente sbandate, sotto l'annerimento diffuso dei fotogrammi.

Ciò nonostante abbiamo tentato di ordinare i migliori fotogrammi, ottenuti con anticatodi di nichelio, di cobalto e di ferro con la radiazione emessa da tubi, da noi stessi montati. funzionanti ad elettroni od anche ad ioni gasosi.

Nella seguente tabella per un fotogramma ottenuto con anticatodo di ferro sono indicati gli angoli di riflessione, le intensità delle linee, le distanze reticolari, gli indici delle faccie ed il lato della cella a, calcolati per il sistema esagonale e per un rapporto assiale $c/a = 1,24$. Nella tabella sono escluse le linee presenti nei fotogrammi, dovute alla cellulosa del cilindretto di carta racchiudente il preparato.

TABELLA N. 3.

$\theta/_2$	Intensità	d	h k l	a
17,5	mf	3,21	1 0 1	4,52
20,0	f	2,87	0 0 2	4,63
24,5	f	2,33	{ 1 0 2	4,62
			{ 1 1 0	4,66
32,5	f	1,79	1 1 2	4,60
36.0	mf	1,64	2 0 2	4,62
38,0	d	1,58	– – –	—
43,5	mf	1,40	2 0 3	4,64

Non è stata introdotta nella tabella la correzione pel diametro del preparato. Supponendo che la cella ortorombica elementare contenga due molecole si calcola, ponendo $a = 4,64$ e $c/a = 1,24$, una densità 5.34 (sperimentale 5,09).

Troppo incerta è la stima delle intensità e piccolo il numero delle linee per poter tentare un laborioso calcolo dei fattori di struttura senza la possibilità di ottenere dei sicuri risultati.

Ciò non di meno si può affermare che l'ossido cobaltico esiste come individuo chimico e che probabilmente possiede una struttura cristallina a simmetria esagonale o romboedrica, e con una cella di lato $a = 4,64$ Å e rapporto assiale $c/a = 1,24$.

SULL'ESISTENZA DI OSSIDI SUPERIORI.

La questione dell'esistenza di ossidi superiori al Co_2O_3 e di loro idrati è stata molto discussa. Hofman e Hindlmaier [15] avrebbero ottenuto, per fusione di perossido di sodio, un prodotto indicato come un idrato del Co_3O_5. Altri sperimentatori più recenti [16] hanno ottenuto prodotti contenenti, allo stato umido, tanto ossigeno attivo quanto corrisponde la rapporto O:Co=1. Noi abbiamo fatto numerose esperienze, sia con determinazioni di ossigeno attivo, operando come è detto sopra, sia con esame dei fotogrammi, di prodotti, ottenuti con gli stessi metodi seguiti eagli autori citati, ma abbondantemente lavati e seccati blandamente, sia in essiccatore alla temperatura ordinaria, sia all'aria a temperature inferiori ai 100°. Analogamente a quanto ha ottenuto Bellucci e Clavari per gli ossidi di nichelio [17], noi non siamo riusciti con i metodi su indicati ad ottenere ossidi di cobalto che contengano un rapporto tra ossigeno attivo e cobalto maggiore di 0,5, ed abbiamo avuto sempre dei fotogrammi identici a quelli dell'idrossido cobaltico $Co(OH)_3$.

Ci riserviamo di approfondire le ricerche e di riferire ulteriormente.

CONCLUSIONI.

1. Sono stati riconosciuti tre ossidi del cobalto aventi composizione chimica e struttura cristallina definita:

a) ossido cobaltoso CoO avente struttura cristallina cubica, tipo faccie centrate, ed una cella elementare, di lato $a = 4.22$ Å, contenente 4 molecole tipo NaCl;

b) ossido salino Co_3O_4 avente una struttura cristallina cubica con un reticolo del tipo degli spinelli e con una cella elementare, contenente 8 molecole, di lato 8.05 Å.

c) ossido cobaltico Co_2O_3 avente probabilmente una struttura cristallina esagonale o romboedrica ed una cella elementare contenente 2 molecole, di lato $a = 4,64$ e $c/a = 1,24$. D calcolata = 5,34 (sperimentale 5,09).

(15) *K. A. Hofman* e *Hiendlmaier*, Ber., **39**, 3186 (1906). (16) *A. Mets*, Zeit. anorg. Chem. **86**, 358; *Owen Rhys Howel*, Journ. Chem. Soc. London **163**, 35 (1923); Proc. Royal Soc. London A., **104**, 134. (17) *I. Bellucci* ed *E. Clavari*, Atti R. Accad. Lincei [5], **16**, 647 (1907).

2. L'ossido cobaltico Co_2O_3 è stato preparato per la prima volta in modo sicuro per essiccamento a 250° dell'idrato cobaltico. Tutti i metodi descritti nella letteratura per ottenere il Co_2O_3 e tutti quelli tentati a temp. superiori ai 265° hanno portato solamente a Co_3O_4.

3. I prodotti descritti come sottossido di cobalto Co_2O sono costituiti solo da miscele di cobalto metallico e di ossido cobaltoso.

4. Tra gli idrossidi del cobalto, solo l'idrossido cobaltoso presenta una struttura cristallina ed una composizione definita. Ha una struttura romboedrica (tipo brucite) con cella elementare ortorombica di lato $a = 3{,}19$ Å e $c/a = 1{,}46$ contenente una molecola $Co(OH)_2$.

5. L'idrossido cobaltico $Co(OH)_3$ non si è potuto ottenere come sostanza a struttura cristallina propria, ma presenta nei fotogrammi dei raggi X le stesse linee del Co_2O_3 puro, composto che è capace di fornire per disidratazione.

6. Gli altri ossidi ed idrati descritti nella letteratura, inferiori al Co_2O_3 ed al $Co(OH)_3$, non possono ritenersi individui chimici definiti, ma rappresentano soltanto miscele degli ossidi e degli idrati suindicati, aventi casualmente una data composizione, o stadi diversi di idratazione degli stessi ossidi.

7. Non si è riusciti ad ottenere allo stato secco ossidi superiori al Co_2O_3.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico.

NASINI A. G. e ROSSI C. — Viscosità di gas rari.

In occasione di ricerche sulla viscosità di miscele di gas monoatomici, si è presentata l'opportunità di misurare il coefficiente di attrito interno di alcuni gas rari allo stato puro. Mentre sulla viscosità dell'elio esistono numerosi dati nella letteratura, una sola serie di valori è riportata per la viscosità del Krypto e dello Xeno [1]. Queste ultime determinazioni furono eseguite dal Rankine su campioni di gas il cui grado di purezza non era forse corrispondente a quello ottenibile colla tecnica moderna; inoltre le determinazioni erano affette da un errore

[1] **Landolt Börnstein Tabellen.**

che fu fatto notare da Kuenen e Wisser ([2]), i quali apportarono delle modificazioni al primitivo metodo a circolazione di Rankine ([3]). Recentemente il Rankine tentò una correzione sui valori da lui precedentemente ottenuti ([4]) senza però eseguire nuove determinazioni cosicchè si rendeva necessario un controllo dei primitivi valori.

Il Krypto e lo Xeno furono forniti dalla Société Anonime d'Eclairage di Arras e furono ulteriormente purificati dal prof. A. Lepape che li garantì al 99,99 °/₀ di purezza.

* * *

Data la piccola quantità dei preziosi gas che avevamo a disposizione (5 cm.^{3} circa) occorreva costruire un viscosimetro che potesse dare dei risultati esatti, pure adoperando solamente 3 o 4 cm.^{3} di gas, e l'unico metodo che poteva essere seguito era quello di Rankine basato sull'efflusso del gas attraverso un capillare.

L'apparecchio si può schematicamente ridurre (fig. 1), ad un tubo di vetro *a* di pochi millimetri di diametro entro cui scorre una colonna di mercurio, lunga 3 o 4 centimetri, che forza il gas attraverso il capillare *b*. I due segni *c* e *d* posti simmetricamente servono como traguardi per la misura del tempo impiegato a scendere dalla colonna di mercurio.

a c b d

Fig 1.

Calibrando accuratamente il viscosimetro e conoscendo la massa del mercurio si vengono ad avere facilmente i dati richiesti per il calcolo del coefficente di viscosità in unità assolute, che si può ricavare dalla seguente formula:

$$\eta = \frac{\pi \, R^4 pt}{8 \, lv} \qquad (1)$$

([2]) Com. Phys. lab. Leiden, n. 138, p. 3 (1913). ([3]) Proc. R. Soc. A., 83, 265: A. 84, 181. ([4]) Phil. Mag., 42, 613 (1921)

dove R = raggio del capillare; p = differenza di pressione, ossia pressione determinata dalla colonna di mercurio; t = tempo di caduta della colonna; l = lunghezza del capillare; v = volume del gas passato nel tempo t.

Ma l'apparecchio si è mostrato sopratutto adatto per determinazioni relative ad un gas campione (aria). In quest'ultimo caso le viscosità sono proporzionali ai tempi: si deve pure tener conto del rapporto dei cammini liberi medi delle molecole esaminate, cosicchè la viscosità per una data temperatura si può calcolare dal rapporto:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2}\left[1 + \frac{4\,G_2}{R}\left(\frac{G_1}{G_2} - 1\right)\right] \tag{2}$$

dove G_1 è il cammino libero medio del gas in esame e G_2 quello del gas campione.

Un'altra correzione importante deve esser fatta: si deve cioè tener conto delle variazioni della superficie di contatto del mercurio rispetto al vetro ed ai differenti gas, e di altre variazioni della capillarità dovute a cause accidentali quali imperfezioni del tubo, tracce di umidità od altro. Si viene ad avere così che il tempo corretto non è quello osservato, ma un tempo minore, quale sarebbe quello impiegato nella caduta della colonna se fossero eliminate le azioni ritardanti dovute alla capillarità.

Questo si può fare sia deducendo la correzione dovuta alla capillarità mediante l'impiego di masse differenti di mercurio, sia usando la stessa massa e dividendola in vari segmenti; si vengono così a moltiplicare le azioni ritardatrici.

La forza agente dovuta alla massa m è data da:

$$mg = xa + \frac{b}{t} \tag{3}$$

infatti mg rappresenta la forza complessiva esercitata dal mercurio, xa quella destinata a vincere le azioni di capillarità, la differenza mg-xa sarà quella che agisce sullo spostamento del gas. Questo valore dovrà essere inversamente proporzionale al tempo, e b sarà il fattore di proporzionalità.

Con due equazioni ove x prende dei valori determinati, si possono calcolare le costanti a e b. Se m è sconosciuto (come nel caso nostro), si ottiene facilmente:

$$1 = xa' + \frac{b'}{t} \text{ dove } a' = \frac{a}{m}\,;\ b' = \frac{b}{m}\,.$$

Questa correzione fu trascurata dal Rankine nelle determinazioni da lui fatte sui gas rari. Naturalmente se la massa di mercurio fosse assai grande diverrebbe trascurabile la correzione dovuta alla capillarità.

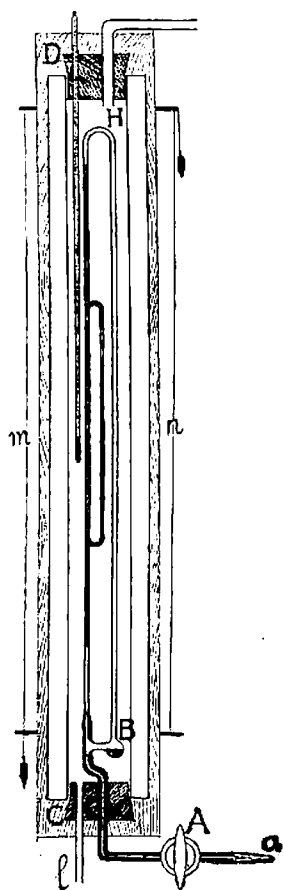



Fig. 2.

* * *

I gas vennero prelevati congiungendo l'ampolla ([5]) entro cui giunsero con una pompa a caduta di mercurio e raccogliendo i gas sotto campanelle adatte, da cui era facile il prelevamento del campione da esaminare. Il viscosimetro poteva venire riscaldato esternamente da una corrente di vapore, ed era munito anche di una seconda camicia di vetro necessaria per la uniforme distribuzione della temperatura nell'apparecchio. Come risulta dalla seguente descrizione i gas venivano esaminati spettroscopicamente prima di essere immessi nel viscosimetro e ciò per verificare la presenza di eventuali impurezze derivanti dal trasporto o dalle manipolazioni dei gas stessi. Essi furono trovati ad un grado di purezza molto elevato corrispondente alla garanzia data.

L'apparecchio constava di due parti: una (fig. 2), costituita dal viscosimetro, dalla doppia camicia in vetro e dal sostegno girevole; l'altra (fig. 3), costituita dalla pompa e dagli accessori per il riempimento.

Il viscosimetro era composto di un capillare lungo 55 cm. con un diametro interno di circa 0,16 mm. e da un tubo di vetro di circa due mm. di diametro interno. Le due branche dell'apparecchio comunicavano con i dispositivi di riempimento attraverso un forte capillare di vetro ed un rubinetto A a perfetta tenuta, terminante con un giunto a smeriglio *a*.

([5]) L'ampolla era chiusa ai due lati con tubi capillari di cui uno era saldato alla fiamma; l'altro portava un rubinetto; sopra il rubinetto era stato fatto il vuoto e il prolungamento del capillare era chiuso anche esso alla fiamma.

Una piccola bolla B era soffiata all'estremità del viscosimetro per raccogliere il mercurio quando l'apparecchio era in riposo.

Il viscosimetro era tenuto fermo per mezzo di un tappo inferiore C e di un sostegno superiore (indicato semplicemente con la lettera H per semplicità del disegno) posto rigidamente a contrasto con le pareti del tubo interno. Nel tappo C era infilato un tubo l in comunicazione con un condensatore.

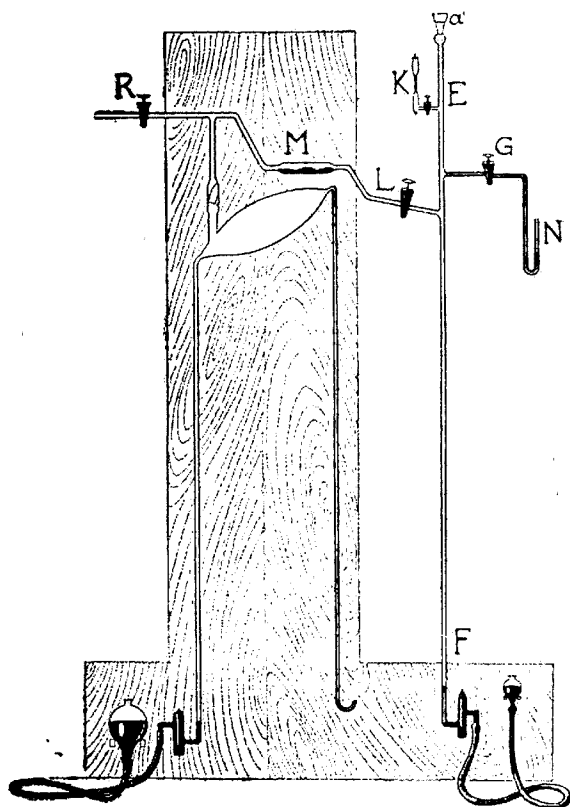



Fig. 3.

Nel tappo superiore erano adattati un termometro ad $^1/_{10}$ di grado il cui bulbo finiva al centro dell'apparecchio ed un tubo di vetro che portava il vapore. Tutto l'insieme dell'apparecchio era fermato rigidamente ad un sostegno girevole attorno ad un pernio centrale e la verticalità dell'apparecchio veniva controllata mediante due fili a piombo m, n fissati al sostegno. Per la verifica dei tempi erano stati posti due

doppi traguardi metallici la cui posizione poteva venire esattamente controllata ogni volta.

I dispositivi di riempimento del viscosimetro erano formati da una pompa Töpler congiunta col resto dell'apparecchio per mezzo del rubinetto L attraverso l'essiccatore M ad anidride fosforica.

Il tubo N formava insieme col rubinetto G il solito dispositivo per il prelevamento del gas.

Il tubo di Plücker K serviva per l'analisi del gas prima che esso fosse immesso nel viscosimetro.

Riempimento del viscosimetro. — Congiunto a con a' veniva fatto il vuoto in tutto l'apparecchio. Si immetteva quindi una piccola quantità di gas attraverso G ed N (il mercurio qui contenuto andava a congiungersi alla colonna del tubo EF) dopo aver chiuso il rubinetto L; si poteva allora controllare la purezza del gas.

Fatto ciò si prelevava dell'altro gas fino a raggiungere la quantità voluta e quindi si introduceva nuovamente del mercurio nel tubo N; chiuso il rubinetto G ed aperto A manovrando opportunamente, si poteva immettere il gas nel viscosimetro alla pressione atmosferica.

Riempito così il viscosimetro col gas da esaminare, veniva chiuso il rubinetto A ed attraverso L si recuperava il gas residuo. Chiuso nuovamente L si poteva spingere attraverso A una piccola colonna di mercurio che, rimasta dentro il viscosimetro, serviva a garantirne perfettamente la tenuta. Questo modo di operare aveva pure il vantaggio di escludere il gas dalla parte non riscaldata del viscosimetro. Si poteva allora separarlo dal resto dell'apparecchio ed iniziare le determinazioni.

* * *

Le esperienze sono state eseguite facendo scorrere la colonna di mercurio in ambo i sensi: come si può vedere dalle tabelle, vi sono delle differenze nei tempi di caduta dovute probabilmente ad asperità delle pareti del vetro o ad una curvatura del tubo che agiscono differentemente nelle due direzioni. Riportiamo quattro valori: due in un senso e due nell'altro risultanti dalla media di varie prove.

Per l'aria abbiamo ottenuto i seguenti valori:

TABELLA I.

Tempi di caduta							
T = 17°,6				T = 99°,6			
1 segmento		2 segmenti		1 segmento		2 segmenti	
156,0	153,4	165,4	162,4	185,4	182,8	191,4	189,0
156,0	153,4	165,4	162,8	185,0	182,4	191,4	189,0
Medie							
156,0	153,4	165,4	162,6	185,2	182,6	191,4	189,0

Rapporto $\frac{\eta_{99^\circ,6}}{\eta_{17^\circ,6}} = 1,215$ per la caduta in un senso

» $\frac{\eta_{99^\circ,6}}{\eta_{17^\circ,6}} = 1,217$ » » » nel senso opposto

valore medio = 1,216.

I valori dati da Kuenen e Visser (2) sono:

$$\frac{\eta_{100^\circ}}{\eta_{15^\circ,5}} = 1,228$$

mentre coi nostri valori si ha:

$$\frac{\eta_{100^\circ}}{\eta_{15^\circ,5}} = 1,222$$

abbiamo preso questi valori come assai attendibili, data la grande accuratezza usata dagli sperimentatori. Recentissime ricerche di Edwards ([6]) dànno:

$$\frac{\eta_{100^\circ}}{\eta_{15^\circ}} = 1,222 .$$

([6]) Proc. R. Soc. A., **117**, 245 (1927).

Il valore della viscosità dell'aria al quale noi riferiamo tutte le nostre determinazioni è quello di Rankine a 15°,9 = 1803 $\times$ 10^{-7} quindi per l'aria a 100° avremo:

$$\eta_{100^0} = 2204 \times 10^{-7}.$$

I valori sperimentali di cui ci siamo serviti nelle determinazioni successive sono (riportiamo solo le medie):

per la caduta in un senso a 15°,9

1 segmento 163,5 2 segmenti 171,6

per la caduta nel senso opposto a 15°,9

1 segmento 161,1 2 segmenti 168,8

Riportiamo nella tabella II i valori ottenuti per l'elio purificato mediante ripetuti passaggi del gas attraverso carbone di noce di cocco tenuto alla temperatura dell'aria liquida. I nostri valori concordano soddisfacentemente coi dati esistenti nella letteratura, ma non sono state prese speciali precauzioni nella sua purificazione. I dati vengono qui riferiti dovendo essi servire per lavori in corso sulle miscele di gas rari.

Elio. — Tabella II.

Temper. C°	Tempi di caduta		Viscosità $\times 10^{-7}$	Visc. media $\times 10^{-7}$
	1 segmento	2 segmenti		
13°,9	174,0 173,8	180,6 180,6	1941	1943
14°,0	171,4 171,4	177,6 177,4	1945	
99°,8	206.6 206,6	212,8 212,4	2327	2332
99°,8	203.9 203.8	208,7 208,5	2337	

Tali valori sono stati calcolati tenendo conto anche del coefficente di slittamento, il quale però porta una differenza di solo 0,1 %.

$$\frac{\eta_{99^0,8}}{\eta_{14^0}} = 1,200.$$

Nella tabella III vengono riferiti i dati ottenuti per il Krypto e nella tabella IV quelli ottenuti per lo Xeno.

Kripto. — TABELLA III.

Temper. C°	Tempi di caduta		Viscosità $\times 10^{-7}$	Visc. media $\times 10^{-7}$
	1 segmento	2 segmenti		
15°,2	219,6 219,4	229,4 229,2	2438	2436
15°,2	216,0 216,0	225,1 225,0	2434	
99°,4	272,4 272,0	280,2 279,8	3065	3062
99°,4	268,0 268,0	275,4 275,4	3059	

In questi valori, come in quelli sotto riportati per lo Xeno, la correzione per lo slittamento è trascurabile. Il rapporto delle temperature è dato da:

$$\frac{\eta_{99°,4}}{\eta_{15°,2}} = 1,256\,.$$

Xeno. — TABELLA IV.

Temper. C°	Tempi di caduta		Viscosità $\times 10^{-7}$	Visc. media $\times 10^{-7}$
	1 segmento	2 segmenti		
16°,5	202,5 202,3	211,0 211,0	2251	2250
16°,5	199,5 199,4	207,6 207,6	2248	
99°,4	254,2 254,2	260,7 260,6	2872	2871
99°,4	251,1 251,0	257,4 257,4	2870	

$$\frac{\eta_{99°,4}}{\eta_{16°,5}} = 1,276.$$

Con i dati ottenuti da noi si sono ricalcolati i valori delle costanti di Sutherland e delle aree medie di urto i quali figurano nella tabella V mentre nella tabella VI si è fatto un confronto fra i dati da noi ottenuti e quelli primitivi di Rankine. I valori delle costanti di Sutherland che figurano fra parentesi, sono quelli corretti da Rankine [1].

TABELLA V.

Gas	Densità	Velocità m. molec.	Viscosità a 0° c.	Costante di Sutherland	Raggio	Area media di urto
Elio	0,0001782	120400	1874×10^{-7}	81,06	$0,944 \times 10^{-8}$	$2,798 \times 10^{-16}$
Xeno	0,005842	21080	2121 × »	290.0	$1,695 \times 10^{-8}$	9,028 × »
Kripto	0,003709	26410	2316 × »	210,4	$1,56 \times 10^{-8}$	7,656 × »

TARELLA VI.

Valori		Viscosità $\times 10^{-7}$			Costante di Sutherland	Raggio	Area media di urto
		0°	a∾15°	a∾100°			
He	valori nuovi	1874	1943	2332	81,06	$0,944 \times 10^{-8}$	$2,80 \times 10^{-16}$
	Rankine	1879	1942	2322	70	0,94	—
Kr	valori nuovi	2318	2436	3062	210,4	1,56 »	7,66 »
	Rankine	2334	2448	3063	188 (212)	1,59 » (1,55)	7,97 » (7,57)
Xe	valori nuovi	2122	2250	2871	290	1,695 »	9,03 »
	Rankine	2107	2222	2827	252 (283)	1,75 » (1,70)	9,70 » (9,15)

Come risulta dalla tabella VI i nuovi valori si avvicinano assai a quelli approssimativamente corretti da Rankine.

Questa nota serve di introduzione ai lavori in corso su miscele di Elio con Neo, Krypto e Xeno di cui sarà riferito prossimamente.

Cogliamo l'occasione di ringraziare il Prof. Lepape per la completa purificazione dei gas inviatici.

Firenze. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

BELLADEN L., NOLI M. e SOMMARIVA A. — Azione dell'ossido di carbonio sui cloruri metallici.

La formazione e la scomposizione del fosgene è stata studiata da molti autori e principalmente per opera di Bodestein ([1]), Horak ([2]) e Christiansen ([3]).

Secondo Bodestein, l'ossicloruro di carbonio a 700° è praticamente dissociato in modo completo in ossido di carbonio e cloro.

In contraddizione con questo risultato, è l'antica osservazione di Goebel ([4]) che il fosgene può prepararsi facendo passare l'ossido di carbonio sui cloruri di piombo o di argento riscaldati al calore rosso; osservazione ripetuta in molti trattati come, ad es., quelli del Moissan e del Gmelin Kraut.

Se non avvenissero altre reazioni secondarie, la formazione del fosgene da un cloruro ed ossido di carbonio sarebbe rappresentata dalla seguente reazione reversibile, nella quale Me indica un metallo bivalente:

$$MeCl_2 + CO \rightleftarrows Me + COCl_2 \qquad (I)$$

la cui isoterma di equilibrio riferita alle pressioni parziali è data dalla relazione:

$$K_1 = \frac{P_{COCl_2}}{P_{CO}} \qquad (a)$$

Vediamo l'ordine di gradezza che la teoria prevede per K_1.

Oltre alla (I) dovremo tener presente gli equilibri:

$$COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2 \qquad (II)$$

$$MeCl_2 \rightleftarrows Me + Cl_2 \qquad (III)$$

Applicando la legge di massa avremo:

$$K_2 = \frac{P_{CO} \times P_{Cl_2}}{P_{COCl_2}} \qquad (b)$$

$$K_3 = P_{Cl_2} \qquad (c)$$

([1]) Z. Phys. Ch., **61**, 437 (1908); **90**, 399 (1924). ([2]) Diss., Berlin, 1909. ([3]) Z. Phys. Ch., **103**, 99 (1923). ([4]) J. Prakt. Chem., **6**, 388 (1835).

da cui:

$$K_1K_2 = K_3 = P_{Cl_2} \qquad (d)$$

K_3 rappresenta la tensione di scomposizione del cloruro. Questa grandezza è stata calcolata per molti cloruri da Jellinck e Uloth [5], partendo sia dal valore della forza elettromotrice delle pile a sali fusi e sia dagli equilibri di riduzione dei cloruri coll'idrogeno, trovando numeri assai concordanti.

Se noi introduciamo nella (d) i valori di P_{Cl_2} calcolali da Jellinek ed i valori di K_2 trovati o quelli calcolati con la formula approssimata che dà Christiansen [6] e che concorda coi dati sperimentali di Bodestein, otterremo il valore di K_1.

Così, per es., per il cloruro di piombo a 700°, poniamo log. K_2 = 1,38, log. K_3 = — 11,65 avremo log. K_1 = — 13,03. Per il cloruro rameoso a 500° ponendo log. K_2 = — 0,09 (valore trovato da Bodestein a 503°) e log. K_3 = — 13,15 (valore calcolato dagli equilibri di riduzione) si ottiene log. K_1 = — 13,06.

A numeri di questo ordine di grandezza si arriva considerando altri cloruri. La riduzione dovrebbe dunque essere estremamente piccola e la percentuale di fosgene nella fase gassosa all'equilibrio dell'ordine di grandezza di 10^{-12}.

Per chiarire dunque queste circostanze contraddittorie abbiamo studiato l'azione dell'ossido di carbonio sopra alcuni cloruri metallici.

L'ossido di carbonio venne preparato scomponendo l'acido formico con l'acido solforico [7]. Il Gas fu raccolto in gasometro di vetro nel quale si introdusse poi una soluzione alcalina di idrosolfito sodico allo scopo di eliminare le tracce di ossigeno che sono sempre presenti. L'ossido di carbonio passava prima in un contabolle a tubo capillare, ripieno di acido solforico, che serviva per misurare approssimativamente la velocità del gas in ogni momento dell'esperienza. Il gas venne poi condotto a due lunghi tubi a cloruro di calcio, al tubo ad anidride fosforica ed infine ad un forno elettrico a resistenza di nichel-cromo. In questo era introdotto il tubo di reazione, della lunghezza di 35 cm., di vetro infusibile o porcellana.

Il cloruro metallico, circa 10 gr., era contenuto in navicella di porcellana lunga cm. 10. La temperatura si determinò con una coppia ferro-costantana, misurando le differenze di potenziale con un potenzio-

(5) Z. Phys. Ch., **119**, 184 (1926). (6) Loc. cit. (7) *W. Allner*, Inaug. Diss. Karlruhe (1905).

metro specialmente costruito per misure di temperature e sensibile al centesimo di millivolta. Uscito dal tubo di reazione il gas passava per un tubo di assorbimento contenente un liquido consigliato da M. Delepine (8) e costituito da:

Potassa normale cm^3 30 ; Alcool a 95° cm^3 150 ; Acqua cm^3 120.

Il gas venne infine raccolto sull'acqua in recipiente graduato.

Per la terminazione del fosgene ad esperienza compiuta, si acidificò con acido nitrico il contenuto del tubo di assorbimento, quindi si titolarono i cloruri col metodo di Vohlard adoperando soluzioni $^{N}/_{50}$.

L'esperienze vennero condotte nel seguente modo. Dopo aver scacciato completamente l'aria dall'apparecchio si portò il forno ad una certa temperatura che si mantenne costante $\pm$ 3°. Si regolò la velocità di efflusso del gas che si cercò di mantenere costante e si lasciò a sè l'apparecchio un paio d'ore, sufficienti perchè la composizione del gas uscente dal forno avesse assunto un valore costante. Si stabilì allora la comunicazione col tubo di assorbimento e si cominciò a raccogliere il gas. La composizione di questo venne riferita a 0° e 760 mm. La velocità di efflusso venne calcolata dividendo il volume totale del gas passato (ridotto a 0° e 760 mm.) per la durata in minuti dell'esperienza. Si ripetè l'esperienza mantenendo la medesima temperatura ma riducendo la velocità di efflusso. Infine per extrapolazione grafica si calcolò anche la percentuale in fosgene nella fase gassosa relativa alla velocità zero.

Con questo mezzo si sperimentò sui cloruri di piombo, argento, rame e nichel. I risultati furono i seguenti:

Cloruro di piombo.

Venne preparato per precipitazione dal nitrato ed asciugato a 150° in corrente di azoto. Nella tabella seguente è riportata la percentuale del fosgene, in volume, presente nel gas uscente dal forno, come pure il rapporto fra le concentrazioni del fosgene e dell'ossido di carbonio.

(8) Bull. Soc. Chim., 27, 286 (1920).

Tabella I.

t°	Velocità cm³ Min.	$COCl_2$ %	$\frac{COCl_2}{CO} \times 10^2$
650°	5,8	0,38	0,37
	2,8	0,46	0,47
	1,7	0,51	0,50
	0	Extr. 0,52	—
700°	7,2	0,17	0,18
	5,9	0,39	0,38
	3,2	0,64	0,65
	1.2	0,69	0,68
	0	Extr. 0,72	—
750°	7,3	0,55	0,54
	4,1	0,83	0,82
	1,7	0,91	0,93
	0	Extr. 0,98	—

Cloruro di argento.

Fu ottenuto per precipitazione dal nitrato e seccato a 150° in corrente di azoto.

I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella II.

Tabella II.

t°	Velocità cm³ Min.	$COCl_2$ %	$\frac{COCl_2}{CO} \times 10^2$
650°	4	0,11	0,10
	2.4	0,15	0,14
	2	0,16	0,15
	0	Extr. 0,18	—
700°	3,9	0,22	0,20
	1,1	0,44	0,43
	0	Extr. 0,50	—
750°	5,3	0,54	0,53
	2,6	0,81	0,80
	1,6	1,02	1.00
	0	Extr. 1,12	—

Cloruro rameoso.

Si adoperò un prodotto purissimo di Merk che fu riscaldato lungamente a bassa temperatura in corrente di idrogeno.

I risultati figurano nella Tabella III.

TABELLA III.

t°	Velocità cm³ Min.	$COCl_2$ °/₀	$\frac{COCl_2}{CO} \times 10^2$
450°	3,1	0,07	0,063
	1,9	0,12	0,12
	1,0	0,16	0,15
	0	Extr. 0,17	—
500°	5,2	0,10	0,09
	4,7	0,18	0,17
	1,8	0,24	0,23
	0	Extr. 0,25	—
550°	4,3	0,17	0,16
	3,2	0,30	0,30
	1,2	0,45	0,44
	0	Extr. 0,51	—

CLORURO DI NICHEL.

Si adoperò del cloruro di nichel cristallizzato purissimo Merk il quale venne completamente deacquificato per riscaldamento a 200° in corrente di anidride carbonica.

I risultati sono riportati nella Tabella IV.

TABELLA IV.

t°	Velocità cm³ Min.	$COCl_2$ °/₀	$\frac{COCl_2}{CO} \times 10^2$
450°	3,8	0,17	0,16
	2,3	0,23	0,22
	1,1	0,27	0,26
	0	Extr. 0,29	—
500°	3,7	0,63	0,62
	2.6	0,72	0,71
	1,1	0,77	0,76
	0	Extr. 0,79	—
550°	3,6	0,71	0,70
	1,3	1,02	1,01
	0	Extr. 1,12	—

Da queste esperienze si conclude che facendo agire l'ossido di carbonio sui cloruri metallici, la riduzione di questi avviene in modo sen-

sibile e si formano effettivamente delle quantità di fosgene dosabili, quantità che sono molto più grandi di quelle che la teoria prevede, ammettendo che la reazione avvenga secondo lo schema (I).

Circa le misure sulla dissociazione del fosgene eseguite da Bodestein e confermate dal Christiansen, non può esservi alcun dubbio, bisognava dunque ricercare in seguito a quale reazione secondaria possa. nelle nostre condizioni sperimentali, formarsi del fosgene..

La cosa più logica è di pensare che dal cloruro metallico si svolga del cloro libero il quale si combini poi coll'ossido di carbonio nelle parti del tubo dove la temperatura è più bassa.

Si noti che il tubo di reazione da noi impiegato non era munito di strozzatura capillare.

Le seguenti ricerche possono spiegare il meccanismo della reazione.

Nel tubo di assorbimento si pose della barite titolata $^N/_{30}$ che fissa quantitativamente il fosgene, come il liquido usato nelle altre esperienze.

A esperienza ultimata, nel tubo si era precipitato del carbonato di bario; mediante una titolazione con HNO_3 $^N/_{50}$ si determinò la quantità di $BaCO_3$ (e quindi di CO_2) presente. Dopo di che si acidificò nettamente con HNO_3 sino a completa soluzione e si titolarono i cloruri col metodo già detto. Si trovò che la quantità di CO_2 presente era sempre molto superiore a quella che poteva calcolarsi dalla reazione:

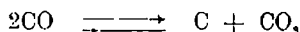
$$2Ba(OH)_2 + COCl_2 = BaCO_3 + BaCl_2 + 2H_2O.$$

Così, per es., col cloruro di piombo a 700° si trovò che il rapporto

$$\frac{BaCO_3}{COCl_2} = 4,10$$

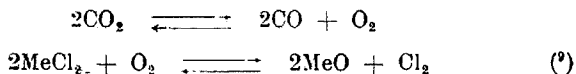
mentre che il teorico risulta 2,998. Per il cloruro di nichel a 550° tale rapporto sale sempre ad un valore prossimo a 30.

Questo ci mostra che l'ossido di carbonio si è scomposto secondo la reazione:

$$2CO \rightleftarrows C + CO_2$$

È noto come questa reazione avvenga in presenza di certi catalizzatori (metalli, ossidi); anche i cloruri metallici si comportano dunque in questo modo.

L'anidride carbonica così formata può liberare del cloro dal cloruro metallico in seguiio alle reazioni:

$$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$$

$$2MeCl_2 + O_2 \rightleftarrows 2MeO + Cl_2 \qquad (9)$$

Valendo queste reazioni doveva verificarsi: la formazione di fosgene facendo reagire sul cloruro metallico la sola anidride carbonica. Ciò è stato confermato.

Per es., facendo passare sul cloruro di nichel a 550° dell'anidride carbonica assolutamente priva di ossigeno, preparata secondo Nernst e Wartenberg (10) ed alla velocità di 1, 1 cm^3 per minuto, si trovò nel gas uscente dal forno l'1,05 % di fosgene. Col $PbCl_2$ a 700° e velocità 1,7 si trovò il 0,65 % di fosgene. Dunque quantità di fosgene simili a quelle trovate facendo agire l'ossido di carbonio.

Nel gas uscente dal forno sono sempre presenti delle tracce di cloro che aumentano aumentando la velocità di efflusso del gas. Le reazioni soprascritte si complicheranno poi ancora, poichè anche l'ossido ed il metallo dànno luogo ad altri equilibri con la fase gassosa.

Il sistema è molto complesso e mal si presta ad uno studio quantitativo.

La conclusione di queste ricerche ci conduce dunque semplicemente a dare una interpretazione qualitativa di una reazione che altrimenti non risulterebbe comprensibile.

Genova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Maggio 1928.

(9) Equilibri di questo tipo sono stati studiati da Jellinek, Z. Anorg. allgem. Chem., 155, 73 (1926). (10) Z. Phys. Chem., 56, 513 (1906).

DEVOTO Giovanni. — Energie libere di formazione degli idrati alcalini fusi.

Già vari AA. hanno studiato la tensione di decomposizione degli idrati alcalini fusi, sia col metodo della polarizzazione, sia misurando il potenziale di scarica: Sacher ([1]), Le Blanc e Brode ([2]), Neumann e Bergve ([3]) e più recentemente Mazza ([4]).

Come dimostrerò più avanti, il secondo metodo non ha nessun valore per il calcolo delle affinità: il primo invece può dare ottimi risultati. Ma poichè le misure della tensione di polarizzazione sono state fino ad oggi condotte in campi limitati di temperatura e con mezzi insufficienti, ho eseguite le esperienze che più sotto riporto.

L'apparecchiatura è identica a quella già usata per le misure di Cambi e Devoto ([5]).

È inutile ricordare le gravi difficoltà che si hanno per il materiale della *cella*: von Hevesy ([6]) ha già riassunto gli attacchi per i diversi materiali metallici.

I risultati migliori sono stati da me ottenuti ancora col nichel, sottratto all'azione dell'ossigeno atmosferico da una violenta corrente d'azoto che non ha influenza sulle misure. A questa scopo, per le esperienze a temperature meno elevate, tutta la cella era racchiusa in una larga provetta di vetro infusibile con circolazione di azoto. Per le temperature più alte (oltre 550°) l'azoto veniva direttamente insufflato nel forno.

Gli elettrodi, pure di nichel, venivano immersi solo all'istante della misura nell'elettrolito fuso e perfettamente deacquificato mediante una prolungata elettrolisi.

Il termine della disidratazione si riconosceva facilmente quando sui voltametro d'alimentazione la corrente di polarizzazione saliva da ca. 1,3 V. ad oltre 2 V.

PARTE SPERIMENTALE.

Nelle tabelle che seguono è t temperatura; E tensione di polarizzazione.

([1]) Z. anorg. allgem. Chem., 28, 385 (1901). ([2]) Z. Elektroch., 8, 697, 817, 939 (1902). ([3]) Z. Elektroch., 21, 143 (1915). ([4]) Atti II Congresso Naz. Chim. pura ed appl., p. 719 (1926). ([5]) Questa Gazzetta, 57, 836 (1927). ([6]) Z. phys. Chem., 73, 667 (1910).

Le due ultime colonne indicano, come è ovvio, rispettivamente la tensione applicata agli elettrodi e l'intensità della corrente d'alimentazione.

NaOH. — *Elettrodi di nichel 2,0 mm. diam.* (fig. 1).

Serie	t	E	Volt alim.	Amp. alim.
IV	342	2,340	4,2	—
IV	382	2,324	4,2	1,88
IV	412	2,308	4,4	1,40
IV	430	2,272	4.3	2,08
I	440	2,288	3,0	0,52
II	470	2,234	4,0	1,98
I	490	2,21	3,0	0,6
II	498	2,188	5,2	1,66
I	510	2,196	3,0	0,58
IV	515	2,200	4,2	1,76
II	554	2 112	5,1	1,6
I	560	2,142	2,8	0,5
III	576	2,118	4,8	2,20
I	610	2,046	3,0	0,8
II	648	1,962	5,1	1 8
I	650	1.97	3,0	1,08
I	698	1,85	3,0	1,04
I	700	1,84	3,0	0,98
II	717	1,830	5,1	1,88
I	720	1.828	4,8	0,96
I	757	1,734	3,0	1,2
II	760	1,666	4,9	2,02
I	804	1,40	3,0	1,6

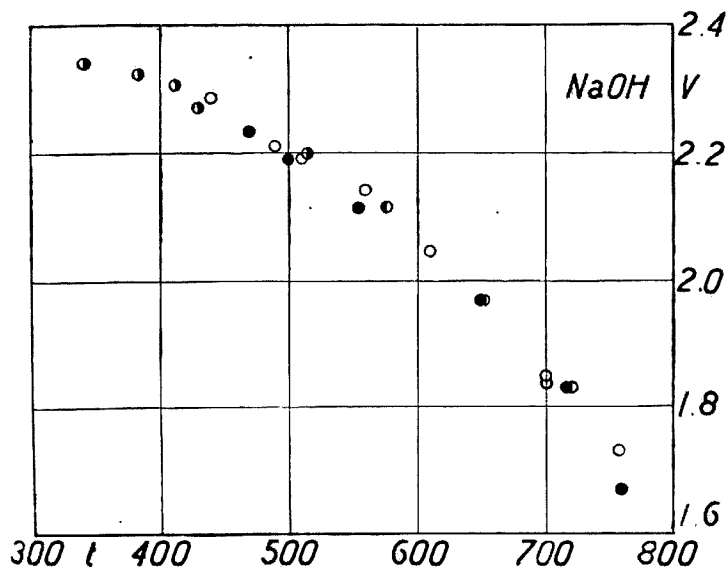



Fig. 1.

KOH. — *Elettrodi di nichel 2,0 mm. diam.* (fig. 2).

Serie	t	E	Volt alim.	Amp. alim.
III	370	2,352	5.0	1,50
V	375	2,322	4,8	1,20
V	390	2,266	5,0	1.30
V	405	2,302	4,8	1,36
III	407	2,282	4,9	2,28
III	412	2.262	4,9	2,28
III	420	2,254	5.0	2.00
III	432	2,244	5,0	1.30
III	450	2,21	5,0	1,60
II	455	2,210	4.2	2,0
IV	505	2.156	4,5	1.76
III	506	2,190	4,5	1,70
II	510	2.144	4,2	1,84
II	538	2,068	3,4	1,36
IV	550	2.06	4,8	2,10
I	570	2,040	4,2	2,08
II	580	2.030	4,0	2,00
III	580	2.012	4,4	2,08
II	610	1.952	—	—
III	631	1,920	4.0	2,10
II	665	1,834	3,4	1,4
III	672	1,856	4.0	2,14
II	705	1,736	4,2	1,46
III	710	1,746	4,4	2,16

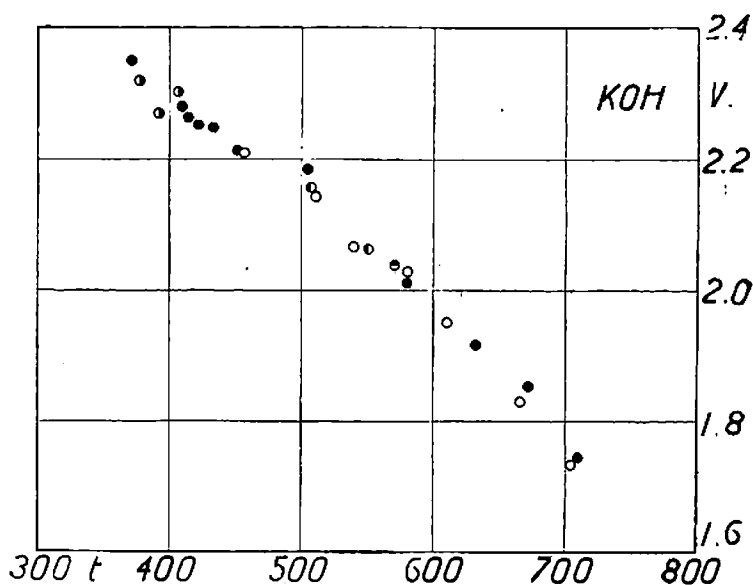



Fig. 2.

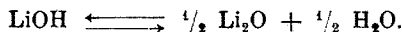
LiOH.

Alcune serie di misure su questa base hanno dato risultati non molto ben riproducibili. Le variazioni oscillano su 0,1-0,2 V,

Riporto qui i valori più alti ottenuti nelle quattro serie che ho eseguito.

Serie	t	E	Volt alim.	Amp. alim.
II	475	2,68	4,4	1,10
II	508	2,606	4,4	1,16
II	538	2,466	4,4	1,40
II	570	2,462	4,4	1,68
II	642	2,230	4,7	1,48
III	712	2,156	5,0	1,54

Questa variabilità si spiega facilmente considerando la notevole tensione del vapor d'acqua sull'idrato di litio secondo;

$$LiOH \rightleftarrows {}^1/_2\, Li_2O + {}^1/_2\, H_2O.$$

Data tale piccola affinità, l'elettrolisi avviene — si può dire esclusivamente — con produzione di idrogeno ed ossigeno.

Così Neumann e Bergve (7) hanno ottenuto valori del potenziale di scarica corrispondenti a quelli della decomposizione dell'acqua.

L'interruttore che ho usato (8) — intervallo fra la apertura del circuito d'alimentazione e la chiusura del circuito potenziometrico di ca. 3.10^{-4} sec. — ha potuto invece rivelare, sia pure con qualche oscillazione, anche la scarica dell'ione litio.

Come è da attendersi, le tensioni di polarizzazione dell'idrato di litio sono sensibilmente superiori a quelle degli altri idrati.

Potenziali di scarica e tensioni di polarizzazione.

I valori qui riportati sono notevolmente più alti di quelli ottenuti col metodo dei potenziali di scarica. Riproduco, ad es., i dati di Neumann e Bergve confrontati coi miei.

(7) Loc. cit. (8) *Cambi* e *Devoto*, loc. cit.

	t	N. e B.	Tens. pol.
NaOH	340	2,2	2,348
	390	2,05	2,320
	450	1,87	2,256
	543	1,6	2,136
	640	1,32	2,00
KOH	380	2,25	2,318
	540	1,8	2,086
	618	1,56	1,95

Mazza, del resto, studiando l'elettrolisi della soda caustica, ha già rilevato questa differenza e la attribuisce a un diverso grado di deacquificazione.

Ora questo fenomeno si verifica per tutti i sali fusi: e la sua spiegazione è da ricercarsi altrove.

Consideriamo infatti il concetto di potenziale di scarica: è la tensione alla quale un certo numero n — piccolissimo — di ioni può cominciare a scaricarsi reversibilmente agli elettrodi. Reversibilmente: ovverosia si avrà una forza elettromotrice identica al potenziale di scarica quando agli elettrodi si avrà la formazione, nell'unità di tempo, di ioni in numero di n.

La tensione di polarizzazione è invece nelle condizioni ideali, la tensione della pila reversibile corrispondente, alla stessa pressione e ad elettrodi saturi.

Vediamo i rapporti che vi sono fra le due tensioni.

Si consideri, ad es., il caso in cui a un elettrodo per effetto dell'elettrolisi si abbia lo sviluppo di un gas. Sia i l'intensità di corrente, p la pressione del gas. Per limitati valori di i, quando non si abbiano fenomeni di depolarizzazione è lo svolgimento del gas formatosi avvenga regolarmente, possiamo scrivere:

$$p = ki$$

dove k costante; da cui la variazione di affinità:

$$F = RT \ln ki.$$

Si ritrova così il termine funzione dell'intensità che entra nella formula di Jahn [9]:

$$\pi = C + k_1 \log k_2 i.$$

La relazione fra affinità espressa in Volt e potenziale di scarica sarà dunque:

$$E = \varepsilon_{scar.} + \frac{RT \ln ki}{n . 23074}$$

dove E è anche tensione di polarizzazione ideale.

Il termine costante C della formula di Jahn deve dunque essere sostituito, quando si verificano le condizioni necessarie, da $\varepsilon_{scar.}$

Dato questo, appare evidente come in qualsiasi calcolo termodinamico, noi dobbiamo tenere conto dei valori dell'affinità ottenuti nelle condizioni *standard* (pressione atmosferica) e non di un valore dell'affinità a saturazione dell'elettrodo parziale e non definita quale è quella del potenziale di scarica.

Commento ai risultati.

Come appare dai dati esposti, colle intensità applicate si è già superato il campo in cui vale la formula di Jahn; si è anzi raggiunto uno stato costante di saturazione agli elettrodi. Non si riscontrano — tranne che per LiOH — fenomeni di depolarizzazione; fenomeni di sopratensione a queste temperature sono da escludere: possiamo quindi ammettere l'identità fra le tensioni di polarizzazione e di formazione [10].

Questo premesso, applichiamo senz'altro la Gibbs-Helmholtz. I coefficienti di temperatura e rispettivamente le differenze d'entropia possono essere assunti costanti [11] e cioè:

[9] *Jahn* e *Schönrock*, Z. phys. Chem., 16, 45 (1895). Per la conferma sperimentale della formula di Jahn, vedasi Lorenz: Elektrolyse geschmolzener Salze, Dritter Teil, 1906. [10] Vedasi anche *Cambi* e *Devoto*, loc. cit. [11] Specialmente per NaOH questo appare molto arbitrario: ma qui si vuol dare solamente un controllo dell'ordine di grandezza dei risultati.

	$\frac{dE}{dT}$	ΔS
NaOH	— 0.00134	30,9
KOH	— 0.00142	32.8

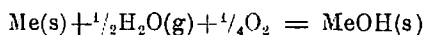
Questi dati sono quelli corrispondenti al campo intermedio delle curve: a più alte temperature ΔS si accresce dell'entropia di vaporizzazione del metallo.

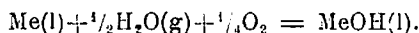
Con tali coefficienti di temperatura e con le tensioni dette si ha ad es., a 500° (773 K)

	E	U_{773} calc.	U_{290} sper.
NaOH	2,191	74400	73120
KOH	2,144	74840	73850

L'accordo è assai buono: ma questa notevole concordanza non ha gran valore data la differenza fra U_{773} ed U_{290} che non può essere valutata neppure approssimatamente perchè non si trova nella letteratura nessun dato sul calore specifico di queste basi.

Si noti inoltre che U_{290} corrisponde alla reazione:

$$Me(s) + {}^1/_2 H_2O(g) + {}^1/_4 O_2 = MeOH(s)$$

mentre U_{773} si riferisce alla:

$$Me(l) + {}^1/_2 H_2O(g) + {}^1/_4 O_2 = MeOH(l).$$

La differenza di questi due valori è certamente minore di 2000 ca., secondo i dati di v. Hevesy ([12]) e di Iitaka ([13]). Non se ne può valutare l'ammontare preciso per la mancanza già accennata di dati di calore specifico.

L'ordine tuttavia di grandezza dei risultati sperimentali è ben confermato.

L'idrato di litio merita una particolare considerazione.

Per esso sarebbe:

$$\frac{dE}{dT} = -0{,}0022 \text{ e } \Delta S = 51{,}0.$$

([12]) Loc. cit. ([13]) In Landolt-Börnstein Tabeilen.

Il secondo valore dice immediatamente come siano giustificati i dubbi elevati qui innanzi. Ad esso infatti corrisponderebbe per LiOH un valore negativo dell'entropia.

Però i dati più alti avuti vicino alla temperatura di solidificazione non devono essere molto lontani dal vero. Se infatti, supponiamo, ciò che è perfettamente verosimile, per la reazione di formazione dell'idrato un ΔS uguale a quello che risulta per i due altri idrati alcalini ($m = 31,8$), con un calore di formazione sperimentale:

$$U_{290} = 88390,$$

noi otteniamo a 475° (748 K),

$$F_{748} = 2.80 \text{ V}.$$

non molto lontano dal valore sperimentale ottenuto:

$$E_{748} = 2,68 \text{ V}.$$

Il valore sperimentale ΔS è utile per dare un'idea dell'entropia degli idrati alcalini: le solite deficienze impediscono di fare un calcolo esatto.

Con le entropie [14]:

$$\begin{array}{llll} \text{Na} & S_{298} = 12,3\,; & H_2O(g) \; S_{298} = 44,0\,; & O_2 \; S_{298} = 48,5. \\ \text{K} & S_{298} = 15,2\,; & H_2 \quad\; S_{298} = 31,0. & \end{array}$$

si ottiene rispettivamente:

$$\begin{array}{ll} \text{NaOH} & S_{298} = 15,5 \\ \text{KOH} & S_{298} = 16,5, \end{array}$$

Questi valori, nonostante le numerose approssimazioni introdotte, appaiono assai verosimili.

In quest'ultima tabella riporto i dati di affinità ottenuti sperimentalmente espressi in calorie, per le diverse temperature:

	t° = 400°	500°	600°	700°
NaOH	53620	50330	47420	(43350)
KOH	52720	49470	46190	(40650)

Milano. — Istituto di Chimica Industriale della R. Università. Aprile 1928.

(14) *Bozza* e *Devoto*, Rend. Acc. Lincei [6], 5, 287 (1927).

NATTA G. e PASSERINI L. — Sull'arseniuro di alluminio.

Il sistema arsenico-alluminio non è stato sinora oggetto di studi accurati. Winkler ([1]) non ha osservato nessuna solubilità dell'arsenico nell'alluminio fuso ed al di fuori della preparazione di Wöhler ([2]) non si ha nella letteratura altro accenno all'unico composto sinora conosciuto tra alluminio ed arsenico: l'arseniuro di alluminio AlAs. Questo composto, secondo Vöhler, si può facilmente preparare arroventando una miscela di arsenico e di alluminio in polvere, che così si combinano con vivace reazione per dare una polvere bruno-grigia, che lentamente si decompone per azione dell'umidità dell'aria in idrogeno arsenicale ed ossido di alluminio.

Uno di noi ([3]) ha studiato alcuni anni or sono il comportamento dell'arseniuro di alluminio rispetto ad alcune sostanze organiche ossigenate, ma per la preparazione delle arsine a partire dagli alcooli abbiamo ora preferito l'impiego dell'arseniuro di magnesio, che reagisce con maggiore facilità ed a più bassa temperatura.

Sull'arseniuro di alluminio nessuna analisi ci risulta sia stata fatta per accertarne la costituzione. Noi lo abbiamo preparato per sintesi diretta, riscaldando in un tubo di porcellana sino a circa 800° una miscela degli elementi contenente un lieve eccesso di arsenico, che sublima alla temperatura di reazione lasciando un residuo di arseniuro di alluminio fuso. Così ottenuto si presenta come una massa grigia lucente di aspetto metallico, abbastanza fragile, tanto che la si può polverizzare in un mortaio.

La abbiamo analizzata sciogliendola in acido nitrico concentrato per trasformare tutto l'arsenico in acido arsenico, scacciando per evaporazione la maggior parte dell'acido nitrico e precipitando con idrogeno solforato l'arsenico dalla soluzione resa cloridrica. L'arsenico è stato determinato come piroarseniato di magnesio, l'alluminio come ossido. Risulta:

Arsenico trovato 73,60 % (calcolato per AsAl 73,541 %).
Alluminio » 26,41 » » » 26,459 »

([1]) Jarb. Prackt. Chem., 91, 206 (1864). ([2]) Pogg. Ann., 11, 61 (1827). ([3]) *Natta G.*, Atti del II Congresso Nazionale di Chimica pura ed appl., 1326 (1926). Giorn. di Chimica ind. ed appl., 8, 367 (1926).

Abbiamo determinato alcune proprietà fisiche di questo composto che non erano ancora note come la densità e la struttura cristallina.

La densità è stata misurata in un picnometro a toluolo, perchè l'acqua reagisce lentamente anche a freddo con l'arseniuro di alluminio. Risulta come media di due determinazioni D = 3,598.

La struttura cristallina non si potè determinare con i vecchi metodi cristallografici perchè l'arseniuro di alluminio ottenuto secondo Wöhler si presenta al microscopio come una polvere amorfa, grigia ed opaca. Quello ottenuto da noi allo stato fuso pur avendo un aspetto microcristallino non conteneva cristalli singoli individuabili di dimensioni sufficienti per poter essere studiati. Lo abbiamo potuto solo esaminare coi raggi X con il metodo delle polveri, usando le radiazioni emesse dall'anticatodo di rame di un tubo ad elettroni Philips del tipo ad anticatodi intercambiabili.

I fotogrammi delle polveri presentano poche linee, abbastanza allargate per la trasparenza del preparato, facilmente ordinabili secondo una struttura monometrica. Nella tabella unita sono indicati i seni degli angoli di riflessione, le intensità osservate, le distanze reticolari e gli indici delle faccie che hanno prodotto riflessioni visibili, infine i valori delle intensità calcolate per una ipotesi di struttura tipo blenda.

h k l	λ	sen $\theta/_2$	d	a	I. osservata	I. calcolata
2 0 0	α	0,284	2,710	5.42	d	182
2 0 2	α	0,388	1.984	5,61	f	364
1 3 1	α	0,454	1,694	5,62	f	461
0 0 4	α	0,547	1.405	5,62	d	132
1 3 3	α	0,601	1,281	5,58	m	461
4 2 2	α	0,670	1,148	5.63	mf	728
1 5 1 3 3 3	α	0,716	1,075	5,58	md	461 153
4 4 0	α	0,775	0,993	5,62	md	364
3 5 1	α	0,810	0,951	5,62	mf	922
2 6 0	α	0,868	0,887	5,61	m	728
3 5 3	α	0,898	0,857	5,62	md	461

Il lato della cella elementare risulta a = 5,62 Å, il volume V = 177,5 10^{-24} cmc. Dividendo per quest'ultimo valore il peso molecolare dell'arseniuro di alluminio, moltiplicato per il peso assoluto dell'atomo di idrogeno e per il numero n di molecole contenute nella cella elemen-

tare, si ha la densità teorica. Assumendo n eguale a 4 risulta $D = 3,81$ valore solo leggermente superiore a quello sperimentale.

Non si hanno che due tipi di struttura probabili per una sostanza cubica del tipo AB avente una cella elementare contenente 4 molecole e cioè la struttura tipo cloruro di sodio e quella tipo blenda.

Abbiamo calcolato l'intensità per entrambi le ipotesi che sono caratterizzate dalle seguenti posizioni degli atomi nella cella elementare:

1) Al = (0 0 0); ($^1/_2$ $^1/_2$ 0); (0 $^1/_2$ $^1/_2$); ($^1/_2$ 0 $^1/_2$).

As = ($^1/_2$ 0 0); (0 $^1/_2$ 0); (0 0 $^1/_2$); ($^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$).

2) Al come in 1)

As = ($^1/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$); ($^3/_4$ $^3/_4$ $^1/_4$); ($^3/_4$ $^1/_4$ $^3/_4$); ($^1/_4$ $^3/_4$ $^3/_4$).

Si ha un buon accordo tra le intensità sperimentali e quelle calcolate soltanto per il tipo 2). Questo è infatti il tipo di struttura che si presenta più frequentemente per i composti non ionici, quale appare essere l'arseniuro di alluminio. La distanza infatti tra i centri degli atomi di alluminio ad arsenico risulta 2,44 Å, mentre la somma dei raggi degli atomi neutri arsenico ed alluminio calcolati da Goldschmidt [4] è soltanto leggermente superiore ed eguale a 2,59 Å.

Viene così dimostrato che l'arseniuro di alluminio cristallizza nel sistema cubico, classe della blenda. Viene ad essere perciò isomorfo con l'antimoniuro di alluminio che ha reticolo analogo [5] e lato della cella soltanto leggermente superiore (6,13 Å) [6].

RIASSUNTO.

L'arseniuro di alluminio è stato preparato allo stato puro per sintesi diretta dagli elementi. Il prodotto ottenuto per fusione ha una densità D = 3,60, temperatura di fusione superiore a 1200°.

Cristallizza nel sistema monometrico, classe della blenda. Ha una cella elementare di lato $a = 5,62$ Å, contenente 4 molecole AlAs. La densità calcolata risulta 3,81. Ha una struttura non ionica.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico.

[4] *Goldschmidt*, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII. Oslo (1926). [5] *Owen* e *Preston*, Proc. of Am. Acad. London, 36, 341 (1924). [6] Durante la stampa di questa nota ci giunse il fascicolo VIII del Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente di *Goldschmidt*, nel quale è accennato che l'arseniuro di alluminio ha una struttura tipo blenda con un lato della cella elementare di 5,628 ± 0.003 Å, valore che accorda con quello trovato da noi. Tale pubblicazione non contiene però dati sperimentali dimostrativi.

PADOA M. e VITA N. — Sui rendimento delle reazioni fotochimiche con luci monocromatiche pulsanti [1].

In una precedente pubblicazione [2], sono stati esposti i risultati delle esperienze compiute sopra una reazione esotermica ed una endotermica facendo agire le luci intermittenti (bande) in confronto della stessa luce fornita in modo continuo.

Le ulteriori esperienze di cui esporremo in questa Nota i particolari riguardano una reazione endotermica prodotta mediante radiazioni monocromatiche ed hanno dato risultati che ci appaiono interessanti e vengono in parte a modificare l'interpretazione che abbiamo abbozzata per i primi fatti osservati.

Per ragioni già dette nella pubblicazione ricordata abbiamo ritenuto che il caso più interessante fosse quello di una reazione endotermica, ed abbiamo scelto la reazione $2FeI_2+I_2 = 2FeI_3$. Per essa E. K. Rideal e Williams [3] hanno osservato la validità della legge degli equivalenti fotochimici colla riga 579 $\mu\mu$.

Nella stessa pubblicazione questi AA. affermano che la reazione non si compie con le altre zone dello spettro.

Invece noi abbiamo trovato che essa va con tutte le righe dello spettro corrispondenti alle lunghezze d'onda : 670,8, 589,6-587, 535, 450,7. Ciò che è confermato dalla recente pubblicazione di Kistiakowsky [4], il quale trova che per ogni *quantum* assorbito si trasforma una grammimolecola, con ciascuna delle righe: 546. 436, 366. È chiaro che il rendimento fotochimico è considerevole con la riga 579 a cui corrisponde il *quantum* di 49 cal. e diminuisce gradualmente colle righe 546, 436 e 366 a cui corrispondono dei *quanta* via via maggiori.

Noi abbiamo fatto compiere la reazione con le luci monocromatiche 670,8, 589,6-587, 535 e 460,7 che corrispondono ai *quanta* seguenti:

(1) Una breve comunicazione di parte di questi risultati è stata fatta all'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata a Bologna il 12 Giugno 1927 (riassunto pubblicato nel Giornale di Chimica Industriale ed Applicata, p. 281 (1927); una comunicazione riassuntiva dei risultati complessivi è stata fatta nell'aprile 1928 al 3° Consiglio Internazionale di Chimica Solvay a Bruxelles. (2) Questa Gazzetta, **57**, 187 (1927). (3) *E. K. Rideal* e *Williams*, Journ. Chem. Soc., **127**, 258 (1925). (4) *Kistiakowsky*, Journ. Amer. Chem. Soc., **49**, 976 (1927).

670,80	$h\nu = 6,55 \times 10^{-27} \times 4,472\ 10^{14} = 2,93\ 10^{-12}$ erg.	42,51 cal.	1,84 Volta
589,6	$h\nu = 6,55 \times 10^{-27} \times 5,087\ 10^{14} = 3,332\ 10^{-12}$ »	48,35 »	2,09 »
587	$h\nu = 6,55 \times 10^{-27} \times 5,111\ 10^{14} = 3,347\ 10^{-12}$ »	48,57 »	2,11 »
535	$h\nu = 6,55 \times 10^{-17} \times 5,607\ 10^{14} = 3,673\ 10^{-12}$ »	53 30 »	2,31 »
460,7	$h\nu = 6,55 \times 10^{-17} \times 6,512\ 10^{14} = 4,26\ 10^{-12}$ »	61,9 »	2,68 »

L'idea da cui si partiva, era questa: quella lunghezza d'onda che eventualmente possedesse il *quantum* minimo necessario per fare avvenire la reazione non avrebbe dovuto dare luogo a nessun aumento del rendimento coll'azione della luce intermittente; al contrario gli aumenti maggiori si sarebbero dovuti osservare con i *quanta* più sovrabbondanti.

Questo è stato effettivamente riscontrato, ma si sono verificati inoltre dei fatti impreveduti.

In un primo tempo avevamo fatto agire luci pulsanti con numeri di variazioni, per unità di tempo, relativamente piccoli, e nei diagrammi tracciati (con i numeri di variazioni per ascisse ed i rapporti fra i rendimenti delle luci pulsanti e della luce continua come ordinate) erano apparsi dei massimi, uno per ognuna delle lunghezze d'onda 535 e 460,7 nessun massimo per le altre.

Ci venne però l'idea di estendere le osservazioni ad un maggior numero di pulsazioni per minuto secondo; allora sono comparsi nuovi massimi che si ripetono periodicamente, per le righe 535 e 460,7, mentre per le righe 670,8 e 587-589,6 sono comparsi, con numeri di alternazioni relativamente elevati, dei massimi più bassi.

Riassumiamo nel seguente specchietto i massimi rapporti di rendimenti per le varie righe con l'indicazione dei relativi *quanta*:

Lunghezza d'onda	Rendimento	Quantum
670.8	1,40	42,51 cal.
589,6	1,60	48,35 »
587	1,60	48.57 »
535	1.70	53,30 »
460,7	2,15	61,9 »

Questi risultati ci fanno pensare anzitutto che il *quantum* della luce rossa 670,8 sia già esuberante per il compiersi della reazione.

Questo modo di vedere coincide con quello espresso in precedenza da Franck [5] e dallo stesso Kistiakowsky (l. c.). Mentre Rideal e Williams (l. c.) credono che la reazione non vada senza previa scissione della molecola I_2 in ioni, ciò che richiede il *quantum* di 49,2 cal., gli altri autori indicati ritengono che l'attivazione dello iodio possa compiersi con la semplice scissione in atomi, ciò che richiede soltanto 36 cal. od anche con una minor quantità di energia che sarebbe impiegata a compiere un rallentamento del legame I-I.

Noi siamo appunto di questo parere e più specialmente riteniamo che come energia d'attivazione sia già sufficiente in questo caso il conferimento di circa 30 cal., tenuto conto della esotermicità della reazione $Fe'' + I = Fe''' + I'$ che dovrebbe contribuire al distacco del predetto legame.

Ritornando ora ai nostri risultati, pensiamo che si potrebbero spiegare ammettendo che la luce pulsante dia luogo a dei ricuperi di energia derivanti da quelle frazioni dei *quanta* sovrabbondanti che andrebbero perduti con l'azione della luce continua.

Per fissare le idee supponiamo che il *quantum* minimo di attivazione sia di 30 cal.: nel caso della luce rossa l'utilizzazione completa, dovrebbe dar luogo ad un rendimento uguale al rapporto fra il suo *quantum* e le predette 30 cal., e cioè a 42,51 : 30 e ne risulterebbe un rendimento 1,40 volte maggiore di quello incompleto dato dalla luce continua; per la luce gialla questo coefficiente salirebbe a 1,60; per la verde a 1,70, per la bleu a 2,03.

Ora queste cifre coincidono con i valori da noi trovati e ciò sembra a noi degno di rilievo perchè non si può fare a meno di riconoscerne l'accordo con la legge di Einstein.

Infatti Kistiakowsky ha verificato la validità di essa per le lunghezze d'onda 546, 436, 366 trovando che un *quantum* di ciascuna luce trasforma una grammimolecola: pertanto si vede che il coefficiente di efficacia decresce col crescere della frequenza, e quindi i residui di energia non utilizzati con luce continua vanno aumentando dal rosso al bleu.

A questo punto della nostra indagine abbiamo pensato che anche una variazione d'intensità per la stessa lunghezza d'onda avrebbe potuto dar luogo a variazioni nella forma delle curve che rappresentano come nella fig. 1, i rapporti dei rendimenti tra la luce pulsante e quella continua per diversi numeri di alternazioni.

[5] *Franck*, Tr. Farad. Soc., 21, 3 (1925).

Questa ipotesi ha avuto origine dall'idea che gli stessi processi postfotochimici che vengono valorizzati dalle interruzioni di illuminazione, potessero parzialmente verificarsi anche con la luce continua. Per qualche fenomeno statistico potrebbe accadere che con deboli intensità di luce continua le molecole reagenti venissero praticamente a trovarsi nelle condizioni di quelle assoggettate a forti illuminazioni pulsanti. In tal caso le minori intensità di luce continua potrebbero dare maggiori rendimenti di quanto si calcola colla legge di proporzionalità, appunto come si osserva in parecchie reazioni ([6]).

Ne verrebbe di conseguenza che i rapporti di rendimenti predetti risulterebbero diminuiti.

Noi abbiamo pertanto fatto agire sempre sulla reazione suindicata la luce di lunghezza d'onda 460,7 ma con un'intensità che stava nel rapporto 1 : 7,3 con quella fatta agire in precedenza: la curva risultò della stessa forma, presentò massimi e minimi in egual numero e posizione, ma i massimi non oltrepassarono mai in valore di 1,77. Pertanto le previsioni si sono verificate con questa lunghezza d'onda: nella fig. 1 il diagramma 1 rappresenta colla curva più alta il comportamento della luce intensa e con quella più bassa quello della luce debole.

Nelle stesse condizioni si fece agire la lunghezza d'onda 670,8 e si trovò che il solo massimo osservato, pur trovandosi per lo stesso numero di alternazioni era diminuito da 1,38 a 1,25 (diag. IV - fig. I).

Questi risultati fanno sorgere la domanda, se le condizioni d'intensità con le quali si sono fatte agire le quattro frequenze diverse nella prima serie di esperienze fossero tali da rendere paragonabili i rapporti dei rendimenti.

Ora qui si possono tenere due vie: 1) ritenere che siano paragonabili quelle intensità delle varie luci colorate che producono azioni uguali ed in uguali tempi ed in tal caso la scala dei rendimenti sarebbe presso a poco 1,77, 1,70, 1,62, 1,25; 2) ritenere che si debba sempre lavorare con assorbimento completo della luce; ed in tal caso noteremo che le lunghezze d'onda 460,7, 535 e 587-589,6 nelle nostre condizioni sono sempre completamente assorbite, mentre che la 670,8 non è completamente assorbita nemmeno con la luce più debole da noi adoperata: pertanto i rapporti più attendibili sarebbero secondo queste vedute: 2,15, 1,70, 1,62, *1,25*.

Naturalmente su questo punto non conviene insistere fino al mo-

([6]) *C. Winther*, Zeit. f. physikal. Ch., **120**, 32 (1925).

mento in cui non si possa comprendere meglio il meccanismo di questi processi.

Non sarebbe nemmeno da escludere, per es., che anche una variazione della concentrazione delle soluzioni reagenti potesse dar luogo ad analoghe variazioni nella forma delle curve e ciò per ragioni molto simili a quelle che ci hanno fatto prevedere una variazione col variare della intensità luminosa.

Prima di chiudere queste considerazioni, ci sembra necessario rilevare la periodicità con la quale si presentano gli aumenti di rendimento per una stessa lunghezza d'onda e ad intervalli di tempo che si succedono con regolarità.

Ad esempio, con la lunghezza d'onda 460,8 troviamo dei massimi di rendimento con: 32, 98, 138, 157, 202, 233, 270, 318, 357, 390, 450, 513, alternazioni per minuto secondo, e non crediamo che andando più oltre col numero delle alternazioni per minuto secondo, questo fenomeno cesserà. Pertanto, pure potendosi continuare ad ammettere, come si dedusse dalla prima serie di esperienze, che il massimo rendimento che si trova con il minor numero di intermittenze sia in relazione con la maggior durata di esistenza delle molecole attive, questi ultimi fatti vengono a complicare le cose.

Per trovare ad essi una spiegazione si può immaginare: 1) che ciascun massimo sia dovuto a categorie di molecole attive aventi durata di vita diversa le une dalle altre; 2) che tutti i massimi siano dovut a molecole che si comportano allo stesso modo passando periodicamente per diversi stati che pur non essendo caratterizzati da sensibili diminuzioni di livello di energia (ciò che sarebbe dimostrato dall'avere quei massimi presso a poco il medesimo valore) sarebbero favorevoli o sfavorevoli alla immissione utile di nuove quantità di energia raggiante.

Queste due ipotesi vengono a corrispondere a quelle che si possono formulare per interpretare la molteplicità delle righe spettrali di un singolo elemento.

Faremo notare ancora che con le lunghezze d'onda più grandi (giallo o rosso) la durata del periodo in cui le molecole attive possono dar luogo a ricuperi di energia, col conseguente aumento del rendimento, è maggiore, ciò che si rileva dalla forma delle curve dei rendimenti, che risultano appiattite ed a base più larga delle curve corrispondenti alle minori lunghezze d'onda.

Sembrerebbe pertanto che le molecole attive fossero sede, per un tempo relativamente grande, di trasformazioni interne adiabaticbe, e che

soltanto dopo queste finirebbero per lasciar sprigionare l'eccesso d'energia ch'esse possiedono rispetto all'ambiente.

È curioso notare che dalle nostre esperienze risultano aver maggior longevità le molecole attive derivanti dalle luci di maggior frequenza, come si rileva dal fatto che per le lunghezze d'onda 460,7e 535 le curve della fig. 1 presentano massimi assai accostati all'asse delle ordinate, mentre per le lunghezze d'onda 587, 589,6 e 670,8 questi sono più lontani.

Ci sembra opportuno rilevare finalmente che questi risultati hanno valore nei riguardi delle deduzioni che sono state fatte più volte sul meccanismo delle reazioni fotochimiche in relazione al numero di *quanta* impiegati per la trasformazione di una grammimolecola.

Poichè fin'ora tutte le esperienze di questo genere vennero fatte con luce continua, è presumibile che di molte reazioni non si conosca il massimo coefficente di efficacia, ottenibile mediante la luce pulsante: pertanto le deduzioni predette andrebbero presumibilmente rivedute in base ai risultati che si potrebbero ottenere esaminando le reazioni con luci intermittenti, così da arrivare a determinare il *quantum* minimo occorrente, in realtà, per fare avvenire la reazione.

PARTE SPERIMENTALE.

Nelle esperienze della Nota precedente (l. c.), si erano usate come sorgenti luminose delle bande spettrali. Affinchè dai risultati sperimentali si potessero trarre utili deduzioni, per ciò che riguarda l'assorbimento della luce per *quanta* e la legge degli equivalenti fotochimici di Einstein, si rese necessario isolare luci monocromatiche di diverse frequenze, tutte comprese tra quelle aventi azione nel processo fotochimico considerato.

ISOLAMENTO DELLE RIGHE: 670 8; 587-589; 535; 460,7. — Per avere queste luci monocromatiche con forti intensità, abbiamo trovato conveniente ricorrere alla lampada ad arco con carbone ad effetto; è noto che se si riempie il foro assiale dei carboni con certi sali, si può arricchire assai la luce con le righe spettrali caratteristiche dei vari corpi. Ciò non sarebbe però sufficiente per ottenere luci monocromatiche: a tale scopo occorre filtrare la luce attraverso soluzioni atte a trattenere la luce nociva, che l'esperienza ci dimostrò essere costituita da frequenze abbastanza lontane da quella che si vuole isolare.

Indichiamo nel seguente specchietto le frequenze isolate, i sali destinati a produrle, i filtri impiegati:

Colore della luce	Lunghezza d'onda	Sale impiegato	Soluzione filtrante
Rosso	670 8	Li_2CO_3	Eosina
Giallo	587-589.6	Na_2CO_3	Tartrazina, Eosina, $CuSO_4$, Rosa bengala.
Verde	535	Tl_2CO_3	$NiSO_4$
Bleu	460,7	$SrCO_3$	$CuSO_4 + NH_3$

Esaminando le luci così ottenute allo spettroscopio si osservarono le righe indicate, nettissime in campo oscuro. Soltanto per la luce rossa del litio si nota intorno alla riga caratteristica, una leggera emissione a bande. però di intensità incomparabilmente minore.

Il dispositivo usato era perfettamente paragonabile a quello adoperato nelle esperienze descritte nella precedente Nota (l. c.). L'intermittenza della luce si otteneva mediante il solito apparecchio formato da un disco metallico posto in movimento da un motore elettrico; il numero dei giri veniva controllato con apposito contagiri posto sul pernio del disco; alla periferia di questo, vennero questa volta praticati 80 finestrini, separati l'uno dall'altro da brevissimo intervallo, in corrispondenza dei quali si poteva applicare carta nera destinata ad intercettare alternativamente la luce.

Variando opportunamente la velocità del disco e l'aggruppamento delle finestre otturate si potè variare il numero delle alternazioni (passaggio da luce al buio) da 9 a 560 per minuto secondo.

Di fronte al disco era posta la sorgente luminosa costituita dall'arco con carboni ad effetto. la luce veniva concentrata in un fascio direttamente dai palloni contenenti le soluzioni filtranti; il fascio convergente, alternativamente intercettato dal disco rotante, produceva la reazione fotochimica da studiare cadendo sulla soluzione in esame, contenuta in recipiente di vetro chiuso con tappo smerigliato (onde impedire le diminuzioni di titolo dello jodio), mantenuto in termostato metallico munito di finestra di vetro in corrispondenza del fascio luminoso.

La reazione studiata è l'equilibrio: $2FeI_2 + I_2 = 2FeI_3$.

La soluzione fu preparata secondo i dati di Rideal e Williams (l. c.). La variazione dello stato d'equilibrio fu anche da noi seguita mediante titolazione dello jodio con soluzione circa $\frac{N}{150}$ di $Na_2S_2O_3$.

Per alcune luci colorate (la bleu e la rossa) le esperienze furono eseguite in due serie, nelle quali fu variata l'intensità della luce, ciò che si ottenne variando la distanza del pallone, funzionante da lente, dalla sorgente luminosa.

Furono fatte misure atte a determinare in ogni caso se l'esperienze erano compiute lavorando ad assorbimento completo o no.

Nelle seguenti tabelle per ogni luce colorata verranno indicati: il numero delle alternazioni per minuto secondo ed i rapporti dell'azione della luce passante nel disco rotante e quella della luce fatta agire a disco fermo per tempi uguali a quelli durante i quali la luce è passata nel sistema in moto (naturalmente tenendo conto del tempo in cui luce non agisce anche perchè intercettata dagli spazi nocivi esistenti tra una finestra e l'altra).

Verrà anche notata, per ogni luce colorata, la variazione di titolo osservato in media, per il periodo di esposizione che si è impiegato, e ciò per poter stabilire dati di confronto tra le diverse esperienze.

Fig 1.

Con i valori indicati nelle seguenti tabelle, vennero tracciati i diagrammi rappresentati nella fig. 1 che ci dànno la variazione dei rapporti dei rendimenti fra la luce pulsante e quella continua per i diversi numeri di alternazioni.

Luce bleu (assorbimento completo).

Distanza dalla sorgente luminosa cm. 12.
Variazione di titolo in 14' di luce continua cm. 0,4

Alternazioni in 1"	Rapporto	Alternazioni in 1"	Rapporto
10	1,00	230	1,87
16	1,68	232	2,00
32	2,00 *	233	2,14 *
40	1,33	244	1,00
80	1,00	256	1,00
90	1,00	270	1,55 *
93	1,40	287	1,20
96	1,40	298	1,00
96,5	1,50	304	1,00
97	1,60	318	1,63 *
98	1,66 *	332	1.00
106	1,40	345	1,00
120	1,00	357	1,44 *
138	1,54 *	376	1,00
143	1,00	390	1,58 *
157	1,41 *	412	1,17
161	1,38	437	1,05
180	1,00	450	2,00 *
200	1,33	472	1,17
202	1,40 *	513	1,83 *
221	1,00	540	1,00

Questi dati sono riportati nel diagramma I della fig. 1.

Luce bleu (assorbimento completo).

Distanza dalla sorgente luminosa cm. 32,5.
Variazione di titolo per 21' di luce continua cm. 0.4.

Alternazioni in 1"	Rapporto	Alternazioni in 1"	Rapporto
10	1,00	232	1,77
21	1,44	245	1,00
32	1,66	254	1,00
39	1,33	278	1,44
54	1,11	300	1,00
69	1,00	315	1,44
97	1,42	335	1,00
112	1,00	359	1,44
139	1,33	370	1,00
144	1,12	390	1,52
146	1,00	422	1,00
150	1,11	437	1,00
158	1,23	440	1,25
175	1,00	447	1,66
188	1,00	460	1,44
195	1,25	480	1,00
215	1,00		

Vedi diagramma I fig. 1.

LUCE VERDE (assorbimento completo).

Distanza dalla sorgente luminosa cm. 12.
Variazione di titolo per 21' di luce continua cm. 0,4.

Alternazioni in 1"	Rapporto	Alternazioni in 1"	Rapporto
9	1,09	287	1,00
16	1.36	318	1,00
22	1,66 *	366	1,00
32	1,56	390	1,00
36	1.50	400	1,00
65	1,28	412	1,00
91	1,00	437	1,00
125	1,00	450	1,00
160	1.00	472	1,00
162	1,07	488	1,00
234	1,00	522	1,62
254	1,43	532	1,75 *
259	1,71 *	562	1,00

Vedi diagramma II fig. I.

LUCE GIALLA (assorbimento completo).

Distanza dalla sorgente luminosa cm. 12.
Variazione di titolo per 30' di illuminazione continua cm. 0,4.

Alternazioni in 1"	Rapporto	Alternazioni in 1"	Rapporto
8	1,00	274	1,11
16	0,92	296	1,44
32	1,10	301	1,50
41	1,02	311	1,62 *
80	1,04	340	1,33
109	1 00	366	1,00
156	1,00	416	1,00
162	1,00	463	1,00
234	1,00	504	1.00
264	1,00	562	1,00

Vedi diagramma III fig. 1.

LUCE ROSSA (assorbimento incompleto).

Distanza dalla sorgente luminosa cm. 12.
Variazione di titolo per 14' di luce continua cm. 0,8-0,7.

Alternazioni in 1"	Rapporto	Alternazioni in 1"	Rapporto
8	1,00	281	1,00
24	1,00	301	1,00
55	1,00	325	1,00
81	1,00	354	1,00
82	1,00	380	1,00
122	1,00	412	1,00
160	1,00	430	1.13
162	1,00	472	1,37 *
197	1,20	488	1,33
244	1,00	574	1 00
245	1,00		

Vedi diagramma IV fig. 1.

LUCE ROSSA (assorbimento incompleto).

Variazione di titolo per 21' di luce continua cm. 0,4.
Distanza dalla sorgente luminosa cm. 32,5.

Alternazioni in 1"	Rapporto	Alternazioni in 1"	Rapporto
10	1,00	290	1,00
35	1.00	330	1,00
47	1,00	385	1,00
100	1,00	435	1,00
139	1,00	458	1,25
170	1,00	472	1,25 *
215	1,00	525	1,00
242	1,00		

Vedi diagramma IV fig. 1.

Riassumendo, nella presente Nota:

1) Si è reso conto dei risultati di esperienze eseguite per determinare i rendimenti fotochimici della reazione: $2FeI_2+I_2 = 2FeI_3$ con

le lunghezze d'onda: 670,8; 587-589,6; 535; 460,7, opportunamente isolate e con luci pulsanti.

Si è trovato che queste con determinati numeri di intermittenze per unità di tempo dànno luogo ad aumenti di rendimento che variano col variare della lunghezza d'onda e che sono precisamente tanto più forti quanto più elevati sono i *quanta* della luce.

2) Si è fatto rilevare che le curve dei rapporti di rendimento delle luci intermittenti sispetto a quella continua, presentano delle oscillazioni periodiche molto frequenti per le luci di minor lunghezza di onda, assai meno per le luci di maggior lunghezza d'onda.

Tali oscillazioni si potrebbero spiegare ammettendo l'esistenza di molecole attive che sembrano sede di trasformazioni adiabatiche, e la cui durata di esistenza appare tanto più lunga quanto maggiore è il loro livello di energia.

Bologna. — Istituto di Chimica Industriale. Maggio 1928.

NATTA G. e PASSERINI L. — Isomorfismo, polimorfismo e morfotropia. - I. Composti del tipo ABX_3.

I dati che fornisce l'analisi röntgenografica della intima struttura dei cristalli aprono nuovi indirizzi per lo studio delle leggi fondamentali dell'isomorfismo e del polimorfismo e mettono in evidenza le relazioni strette che collegano questi fenomeni con la forma e le dimensioni geometriche dei reticoli e principalmente col diametro apparente degli atomi e degli ioni, pietre costitutive (bausteine) dell'edificio reticolare. È appunto per cercare di stabilire alcune di queste relazioni che abbiano intrapreso l'esame coi raggi X di alcune serie isomorfe.

Tra i più belli esempi di serie morfotropiche che sono legate al polimorfismo e che sono già state oggetto di studi numerosi, anche röntgenografici, sono da rimarcarsi due tipi di composti: $A\,B\,X_3$ e $A\,B\,X_4$.

Riguardo al primo di questi tipi, che comprende un larghissimo numero di composti chimici, il Goldschmidt [1] in base a numerosi lavori röntgenografici potè sintetizzare in semplici formule le relazioni che devono intercedere tra le dimensioni atomiche degli atomi costituenti

(1) *Goldschmidt*, Verteilungsges. d. Elemente VII, Norske Vid. Akad, Oslo (1926).

affinchè possano sussistere certi tipi di struttura e cercò di determinare quali modificazioni morfotropiche porti la sostituzione nel reticolo degl atomi A e B. Però le sue osservazioni si riferiscono esclusivamente a sali di acidi ossigenati e precisamente a clorati, bromati, iodati, nitrati niobati di metalli monovalenti (alcalini), a carbonati, silicati, titanati, stannati, manganati di metalli bivalenti, ad alluminati e galliati di metalli trivalenti.

Mancano invece o sono scarsissime le osservazioni sulle numerose altre serie di composti del tipo A B X_3. Nessun dato röntgenografico abbiamo ad esempio sulla serie di composti derivanti da solfo- o da seleno-anidridi, ad es.: tritiocarbonati, solfostannati di metalli bivalenti, ecc. Un'altra serie vasta di composti del tipo A B X_3 è quella dei sali doppi tra alogenuri bivalenti ed alogenuri di metalli bivalenti: alogenomercuriati, alogenocadmiati, alogenozincati, ecc. A questa serie appartengono il fluoruro doppio di magnesio e potassio, studiato da van Arkel ([2]), il cloromercuriato di cesio esaminato da uno di noi ([3]), il clorocadmiato di cesio studiato da Ferrari ([4]).

Noi abbiamo ora cercato di ritrovare quali relazioni intercorrano tra i diametri atomici degli elementi A, B ed X affinchè possa presentarsi la struttura tipo cloromercuriato di cesio, e quali variazioni morfotropiche e quali serie isomorfe possano presentarsi sostituendo nel reticolo oltre che gli ioni A o B anche l'ione X.

PARTE SPERIMENTALE.

Abbiamo preparato ed esaminato coi raggi X vari alogenomercuriati ed alogenocadmiati di metalli alcalini. Tra questi soltanto il tricloro-, il tribromo-, il monoclorodibromo- ed il monobromodicloro-, mercuriato di cesio sono descritti nella letteratura come cubici. Tutti gli altri alogenomercuriati, alogenocadmiati od alogenozincati descritti appaiono possedere bassa simmetria, per lo più rombica o monoclina. Anche gli alogenomercuriati cubici su elencati presentano un'altra modificazione a bassa simmetria e sono perciò dimorfi.

Struttura cristallina del tribromomercuriato di cesio. — La modificazione cubica del tribromomercuriato di cesio si ottiene con metodo analogo a quello descritto per il tricloromercuriato, ma con maggiore difficoltà che per questo e solo partendo da soluzioni molto più ricche

([2]) *A. E. van Arkel*, Physika, 5, 162 (1925). ([3]) *G. Natta*, Rend. Accad. Lincei, 5, VI, 1003 (1927). ([4]) *A. Ferrari* e *A. Baroni*, Rend. Accad. Lincei, 6, VI, 418 (1927).

in alogenuro di cesio. Si ottengono dei prismi rettangolari fortemente birifrangenti. L'anomalia ottica di questo composto fu già osservata da Wells e Penfield ([5]), che non riuscirono però a determinarne sicuramente le cause. Noi riteniamo che questa birifrangenza sia soltanto anomala, avendo osservato che si affievolisce notevolmente o addirittura sparisce dopo alcuni mesi dalla preparazione. È forse dovuta a tensioni e a deformazioni interne prodotte dal rapido accrescimento.

Noi abbiamo esaminato tali cristalli col metodo di Laue e del cristallo rotante non avendo potuto ottenere col metodo delle polveri dei fotogrammi con linee sufficientemente chiare. I fotogrammi ottenuti dirigendo i raggi X normalmente ad una faccia di cubo presentano una simmetria cubica perfetta e sono perfettamente identici a quelli ottenuti secondo le altre faccie di cubo dello stesso cristallo (a differenza della perowskite). Questo dimostra che il reticolo presenta una simmetria röntgenografica cubica e viene in appoggio all'ipotesi che la birifrangenza osservata sia anomala.

L'aspetto dei fotogrammi di Laue, escluse leggere differenze di intensità di alcune macchie, è perfettamente identico a quello del tricloromercuriato di cesio, che uno di noi ha riprodotto schematicamente in una precedente nota ([6]).

Per determinare le costanti cristallografiche abbiamo calcolato il fotogramma del cristallo rotante ottenuto facendo ruotare il cristallo attorno ad un asse di simmetria quaternaria, ed usando la radiazione monocromatica di un anticatodo di rame. Nella tabella seguente sono indicati i seni degli angoli di riflessione, le distanze reticolari, il lato della cella elementare, le intensità osservate e quelle calcolate.

TABELLA I.

hkl	sen $\theta/_2$	d	a	I. oss.	I. calc.
100	0,139	5,535	5.53	d	184
002	0,269	2,856	5,71	mf	492
102	0,299	2.571	5.76	mf	174
202	0,384	2 042	5.77	f	983
003	0,401	1.920	5,76	dd	76
103	0,422	1,823	5,77	md	368
203	0,481	1,601	5,77	d	174
303	0,565	1,362	5,77	mf	185
204	0,596	1,291	5,77	ff	1969
105	0,680	1,132	5,77	m	368

([5]) *Wells*, Amer. Journ. Sc., (3), 44, 221 (1892); Zeitschr. f. anorg. Chem., 2, 407 (1892); *Penfield*, Amer. Journ. Sc., (3), 44, 311 (1892); Zeitschr. f. Kristall., 23, 208.
([6]) *G. Natta*, loc. cit.

Il lato della cella elementare risulta a = 5,77 Å. In base al fotogramma di Laue, la minima lunghezza d'onda calcolata secondo questa ipotesi risulta superiore alla minima lunghezza d'onda emessa dal tubo. Questo dimostra che la cella elementare non ha dimensioni multiple di quelle calcolate in base al cristallo rotante.

Supponendo che la cella elementare contenga una molecola si calcola in base al suo volume di $192,10.10^{-24}$ cmc. una densità d = 4,975.

Nell'ultima colonna della Tabella I, sono indicate le intensità calcolate secondo la formula semplificata nS^2, dove S è il fattore di struttura ed n è uguale a 4 per le faccie (0 0 s) e (0 s s), ad 8 per le faccie (0 r s), dove r ed s sono due numeri interi diversi.

Il fattore di struttura è stato calcolato per una struttura tipo cloromercuriato di cesio, definita dalle seguenti coordinate degli atomi:

$$Cs = (0\ 0\ 0);\ Hg = (\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}).$$
$$Br = (\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ 0);\ (\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2});\ (0\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2})$$

L'accordo tra le intensità osservate e quelle calcolate è ottimo.

Anche per il fotogramma di Laue, per le riflessioni corrispondenti ad una lunghezza d'onda minore del doppio del λ min. (2 × 0,20 Å), si ha un buon accordo tra intensità osservate e calcolate.

Soluzioni solide tra tricloro- e tribromomercuriato di cesio.

L'isomorfismo tra i due alogenomercuriati appare confermato, se si osservano i cristalli di miscela che si separano da soluzioni acquose di cloruro (o di bromuro) di mercurio e di bromuro (o di cloruro) di cesio.

Nella letteratura sono descritti due composti ottenuti per questa via. Il monoclorodibromo- ed il monobromodicloromercuriato di cesio. Dall'analisi dei prodotti ottenuti per cristallizzazione e dall'esame röntgenografico noi abbiamo osservato che i composti su descritti non debbono ritenersi individui chimici ma non rappresentano che dei termini intermedi nella serie continua di soluzioni solide esistenti tra i due composti.

Nella Tabella II, sono indicati i valori calcolati dai fotogrammi delle polveri, ottenuti con anticatodo di rame, di due soluzioni solide contenenti la prima 10,80 % di Cl ed il 23,40 % di Br, l'altra il 6,74 % di Cl ed il 30,47 % di Br (composizione quest'ultima molto vicina all'ipotetico $CsHgClBr_2$).

TABELLA 2.

hkl	$CsHgCl_3$					$CsHgCl_2Br$					$CsHgBr_2Cl$				
	sen. $\theta/_2$	d	a	I. oss.	I. calc.	sen. $\theta/_2$	d	a	I. oss.	I. calc.	sen. $\theta/_2$	d	a	I. oss.	I. calc.
110	0,202	3.800	5,38	md	156	0,205	3,755	5,31	mf	233	0,203	3,786	5,36	mf	207
002	0,284	2.710	5,38	m	208	0,279	2,758	5,52	f	345	0,274	2 813	5,63	f	416
102					77					100	0,305	2,520	5 63	m	125
112	0,347	2,113	5,42	m	312	0,342	2.251	5,51	f	465	0,334	2,301	5,63	f	417
220	0,401	1,920	5,43	mf	415	0.389	1,980	5,60	ff	692	0.386	1,995	5.64	f	832
103	0,447	1,723	5,44	m	312	0,435	1,770	5,60	mf	465	0,432	1,782	5,64	mf	417
203					77					100	0.491	1 570	5,65	md	125
132	0,529	1,456	5,44	f	624	0,513	1,500	5,61	ff	934	0,509	1,512	5,65	f	834
223					77					100	0,559	1,378	5,64	m	125
114 } 303 }	0 599	1,284	5,44	m	468										
204	0,632	1,218	5,44	m	830						0.609	1,264	5 65	ff	1664
332	0,662	1,163	5 45	d	312						0,636	1,211	5,66	md	417
105 } 143 }	0,721	1,068	5,45	f	936						0,693	1,110	5,66	mf	{ 417 { 834
125	0.777	0,991	5,43	m	624										
350 } 334 }	0,825	0,934	5,45	md	624										
161 } 235 }	0,875	0,880	5,43	mf	936										

Sono state calcolate, oltre i lati delle celle elementari, che risultano intermedi a quelli del $CsHgCl_3$ e del $CsHgBr_3$, anche le intensità che accordono con quelle sperimentali. Per il calcolo delle intensità si è supposto un numero atomico fittizio per gli atomi di alo geno, intermedio tra quello del Cl e del Br e proporzionale alla loro percentuale relativa. I fotogrammi di Laue dei cristalli, che otticamente presentano le stesse anomalie del $CsHgCl_3$ e del $CsHgBr_3$, appaiono di aspetto perfettamente simile ai fotogrammi di questi ultimi, ma con intensità intermedie, e presentano una perfetta simmetria cubica. Non si presentano macchie di Laue soprannumeri e nemmeno macchie per le quali la lunghezza d'onda calcolata richieda una cella elementare di lato multiplo di quello che si è calcolato dai fotogrammi delle polveri. Siamo perciò in presenza di soluzioni solide ideali.

La soluzione solida al 10,80 % di Cl presenta un lato della cella di 5,60 Å (teorico secondo la legge di Vegard 5,585 Å) e quella al 6,74 % di Cl, 5.66 Å (teorico 5,65 Å), hanno una densità, calcolata in base al volume della cella elementare, rispettivamente di 4,79 (teorica secondo un'ipotesi di proporzionalità con la composizione 4,83) e di 4,85 (teorica 4,88).

Struttura cristallina del tribromocadmiato di cesio.

Questo composto è stato preparato da Wells [7] per cristallizzazione da una soluzione contenente quantità equimolecolari di bromuro di cadmio e di bromuro di cesio. Nulla nella letteratura è detto riguardo alla sua struttura cristallina. Noi lo abbiamo studiato perchè da considerazioni teoriche, che esporremo in seguito, ci parve probabile che questo composto cristallizzasse nel sistema cubico e fosse isomorfo col corrispondente sale di mercurio.

Lo abbiamo ottenuto partendo da mezzo grammo di bromuro di cesio e da poco meno di bromuro di cadmio, per concentrazione della soluzione acquosa, sotto forma di cristallini incolori che al microscopio appaiono monorifrangenti ma con faccie mal sviluppate, tanto piccoli ed imperfetti che non ci è stato possibile esaminarli con il metodo di Laue e del cristallo rotante, ma soltanto con quello delle polveri.

Nella Tabella III sono raccolti i valori calcolati da un fotogramma ottenuto con un anticatodo di rame.

[7] *Wells* und *Walden*, Z. anorg. Chem., 5, 270 (1894).

TABELLA III.

hkl	sen. θ/2	d	a	I. oss.	I. calc.
111	0,267	2,884	5,00	m	107
201	0,355	2,297	5,13	md	46
121	0,365	2,110	5,15	md	98
220	0,421	1.827	5,17	f	484
003	0,444	1,734	5,20	d	82
301	0,467	1,649	5 22	m	98
131	0,484	1,589	5.26	mf	322
230	0,522	1,475	5,31	d	19
231	0.540	1,424	5,32	m	196
400	0.577	1,334	5,33	mf	242
330	0,613	1.256	5,32	d	49
133	0,629	1,222	5,33	f	322
124	0,661	1,165	5,33	d	37

L'intensità è stata calcolata per una struttura tipo cloromercuriato di cesio, ed accorda con quella sperimentale.

La cella elementare risulta di lato $a = 5,33$ Å, e perciò maggiore di 0,13 Å di quella del triclorocadmiato di cesio e minore di 0,44 Å di quella del tribromomercuriato.

Il volume della cella elementare risulta 151,42 10^{-24} cmc. e la densità calcolata è perciò 5,38.

TRIIODOCADMIATO E TRIIODOMERCURIATO DI CESIO.

Malgrado i numerosi tentativi non siamo riusciti ad ottenere una modificazione cubica per il triiodomercuriato, che differisce perciò dagli altri alogenomercuriati del cesio. Abbiamo solo ottenuto la modificazione monoclina già descritta da Wells [8].

Del triiodocadmiato di cesio è solo descritto nella letteratura un idrato $CsCdJ_3.H_2O$ [9]. Cristallizza sotto forma di sottili laminette da una soluzione contenente gli ioduri nella quantità teorica. Per ottenere il $CsCdJ_3$ anidro ne abbiamo seccato l'idrato a 150°. Si ottiene così una polvere di aspetto amorfo che non dà linee nei fotogrammi se esaminata còl metodo delle polveri. Abbiamo cercato di ottenerla cristallina scaldandola sino a fusione.

Temperatura di fusione 193°.

[8] *Wells*, loc. cit. [9] *Wells*, und *Walden*, loc. cit.

Per solidificazione si ottengono delle lamine cristalline facilmente sfaldabili, untuose al tatto, molli, facilmente deformabili, birifrangenti, dell'aspetto caratteristico dei cristalli contenenti ioni fortemente polarizzabili, aventi una densità d = 5,48.

I fotogrammi delle polveri eseguiti sulla sostanza macinata non presentano linee nette, forse, perchè, per la deformabilità dei cristalli, l'edificio cristallino viene alterato nella macinazione, ma sopratutto per la bassa simmetria che questo composto sembra possedere.

CONSIDERAZIONI SUI COMPOSTI DEL TIPO A B X_3.

Prima di esporre le nostre deduzioni sui composti da noi studiati, riassumiamo brevemente quanto ha in questo campo concluso Goldschmidt in base all'esame di numerosi composti ossigenati. Per molti di questi il Goldschmidt stabilisce quali relazioni debbano sussistere tra i diametri atomici degli ioni *A* e *B* e tra questi e quello di X, perchè si presenti la struttura cubica o quella romboedrica.

In base alla relazione:

$$\frac{R_a + R_x}{\sqrt{2}\,(R_b + R_x)} = t$$

dove Ra, Rb, Rx sono rispettivamente i raggi atomici degli ioni *A*, *B* e *X*, afferma che si ritrova uno struttura tipo perowskite se *t* ha un valore compreso tra 0,8 ed 1, una struttura del tipo dei sesquiossidi (corindone-ilmenite) se *t* è inferiore a 0,8.

A noi sembra che la perowskite non sia il composto più adatto per essere assunto come tipo di struttura, specialmente se si considera che la perowskite non ha una struttura cubica come il Goldschmidt suppone, ma indubbiamente possiede una simmetria più bassa, quasi certamente rombica, per quanto pseudocubica, come uno di noi ha osservato [10], anche mediante i raggi X con il metodo di Laue, che è molto più sensibile di quello delle polveri, il solo che il Goldschmidt ha impiegato nello studio di questo composto. Noi indicheremo il tipo di struttura cubica definita dalle seguenti coordinate degli atomi:

$$A = (0\ 0\ 0)\,;\ B = (^1/_2\ ^1/_2\ ^1/_2)\,;\ X = (^1/_2\ ^1/_2\ 0),\ (^1/_2\ 0\ ^1/_2),\ (0\ ^1/_2\ ^1/_2)$$

[10] *G. R. Levi* e *G. Natta*, **Rend. R. Acc. Lincei 2° 6°, 39 (1925).**

che il Goldschmidt attribuisce alla perowskite, col nome di struttura *tipo cloromercuriato di cesio* essendo stata da uno di noi sicuramente confermata per questo composto anche in base all'esame dei fotogrammi di Laue ([11]).

Al tipo A B X_3 appartengono inoltre la struttura romboedrica tipo calcite e quella rombica tipo aragonite. Il Goldschmidt afferma soltanto che il passaggio morfotropico tra i due tipi si può ottenere variando la grandezza dell'ione *A*. Un aumento del diametro atomico di *A* favorisce la struttura rombica, un rimpicciolimento la romboedrica, ma hanno anche influenza le dimensioni di *B* e di *X*.

Ritenendo incerti il diametro dell'ione carbonio tetravalente e quello dell'azoto pentavalente, il Goldschmidt non ha stabilito per quali valori di *t* si ha il passaggio dalla struttura rombica alla romboedrica.

Il raggio atomico del carbonio tetravalente, quale si calcolerebbe dai carbonati, è piccolissimo e certamente inferiore a 0,2 Å e con molta probabilità si aggira sui 0,1 Å. Quello dell'azoto pentavalente pur essendo molto piccolo è probabilmente un poco maggiore e si aggirerebbe secondo noi sui 0,2 Å.

Raccogliamo nella Tabella V i valori di *t* da noi calcolati assumendo 0,1 Å come raggio dell'ione C^{++++} e 0,2 Å per l'ione N^{+++++}. Per l'ione Zn^{++} abbiamo assunto 0,76 come raggio atomico ([12]), per gli altri metalli i valori indicati dal Goldschmidt.

TABELLA IV.

Serie dei nitrati monovalenti				Serie dei carbonati bivalenti			
ABX_3	Struttura	t	$R_A:R_X$	ABX_3	Struttura	t	$R_A:R_X$
$LiNO_3$	Romboedrica	0,98	0,591	$ZnCO_3$	Romboedrica	1,03	0,576
$NaNO_3$	»	1,07	0,754	$MgCO_3$	»	1,04	0,591
$AgNO_3$	»	1,15	0,857	$CoCO_3$	»	1,06	0,621
KNO_3	»	1,23	1,007	$FeCO_3$	»	1,07	0,629
$AgNO_3$	Rombica	1,15	0,857	$MnCO_3$	»	1,10	0,689
KNO_3	»	1,23	1,007	$CdCO_3$	»	1,17	0,780
NH_4NO_3	»	1.28	1,083	$CaCO_3$	»	1,18	0.803
$RbNO_3$	»	1,31	1.128	$CaCO_3$	Rombica	1,18	0,803
$TlNO_3$	»	1.31	1,128	$SrCO_3$	»	1,29	0,962
				$PbCO_3$	»	1.31	1,000
				$BaCO_3$	»	1,37	1,083

La struttura romboedrica si presenta per valori di *t* all'incirca compresi tra 1 e 1,20, quella rombica oltre 1,20 ed all'incirca sino a 1,3-1,4, mentre per valori superiori si possono avere altre strutture.

([11]) *G. Natta*, loc. cit. ([12]) *G. Natta*, questa Gazzetta 58, 354, (1928).

Il polimorfismo si presenta ai confini tra le due serie per valori di t aggirantesi intorno ad 1,20 (sono dimorfi infatti il nitrato potassico, quello d'argento ed il carbonato di calcio per i quali si calcola rispettivamente per t 1,23 1.15 ed 1,18).

La struttura cubica dei clorati e dei bromati si ha invece per valori di t molto vicini ad 1. Ma per queste nuove strutture il valore di t che si calcola con una formola che è stata dedotta geometricamente dalla struttura cubica tipo cloromercuriato di cesio, non ha che un significato indiretto e perde della sua importanza.

È però possibile in generale per ogni tipo di struttura trovare una relazione tra i diametri atomici che riesca a determinare i limiti di esistenza della struttura considerata.

Tutte le relazioni su esposte sono ricavate soltanto da composti ossigenati. Vediamo ora se si mantengono per gli alogenoderivati e quali modificazioni morfotropiche porti la sostituzione dell'ione X e la presenza di ioni aventi un carattere di ioni fortemente polarizzabili.

Per gli alogenomercuriati di cesio avevamo notato che man mano che aumenta il peso atomico dell'alogeno tanto più difficilmente si riesce ad ottenere la modificazione cubica, che anzi per il trijodomercuriato non si conosce affatto. Lo stesso accade per le soluzioni solide tra i diversi alogenomercuriati di cesio, che presentano anche anomalie ottiche.

Per gli alogenocadmiati di cesio si ritrova la struttura cubica per i cloro ed i bromoderivati, che non presentano anomalie ottiche, non sono dimorfi come i corrispondenti alogenomercuriati e sono più facili ad ottenersi.

Si ha inoltre la struttura cubica per alcuni fluoroderivati di altri metalli alcalini, mentre tutti gli alogenomercuriati e cadmiati dei metalli alcalini, eccettuato il cesio, hanno strutture cristalline a simmetria inferiore alla cubica.

Vediamo ora se queste proprietà sono legate alle dimensioni atomiche. Nella tabella seguente sono indicati i valori di t da noi calcolati in base ai diametri atomici dati da Goldschmidt.

TABELLA V.

ABX_3	Struttura	t	$R_A:R_X$
$CsCdCl_3$	Cubica	0,86	0,911
$CsCdBr_3$	»	0,85	0,842
$CsCdI_3$	Non cubica	0,84	0,750
$CsHgCl_3$	Cubica	0,84	0,911
$CsHgBr_3$	»	0,83	0.842
$CsHgI_3$	Monoclina	0,82	0,750
$RbCdCl_3$	Rombica	0,82	0,823
$RbHgCl_3$	»	0,80	0.823
$KMgF_3$	Cubica	0,95	1,000
$KNiF_3$	»	0,94	1,000
$KZnF_3$	»	0.92	1,000

Risulta che per i cloro e per i bromoderivati, la struttura tipo cloromercuriato di cesio si ha per t maggiori di 0,830, una struttura monoclina si ha per valori di t minori. I composti che presentano un valore di t vicino a 0,830 appaiono dimorfi e la modificazione cubica appare tanto meno stabile quanto minore risulta t.

Fa eccezione l'iodocadmiato di cesio che pur avendo t eguale a 0, 840 non cristallizza nel sistema cubico. Non è questo il primo caso di composti dell'ione iodio che si discostano da quelli degli altri alogeni. Ciò è da attribuirsi alla polarizzabilità dell'ione iodio, che conduce alla formazione di strutture polarizzate a sviluppo laminare.

È interessante osservare che i limiti di esistenza della struttura tipo cloromercuriato di cesio, per quel che riguarda i valori relativi dei diametri atomici degli atomi componenti, si mantengono all'incirca invariati passando dai composti ossigenati ai composti alogenati, che hanno una costituzione chimica completamente diversa.

Anche le anomalie ottiche (perowskite) e i casi di polimorfismo, che si osservano ai limiti della struttura per i composti ossigenati, hanno un riscontro nelle anomalie ottiche e nel polimorfismo degli alogenomercuriati.

Nella Tabella VI sono indicati per alcuni composti alogenati del tipo ABX_3 le distanze A-X e B-X ed il raggio dell'ione X dedotto ponendo come raggi degli ioni fluoro, cloro, bromo, rispettivamente 1,33, 1,81, 1,96 Å.

TABELLA VI.

ABX_3	a	A—X	B—X	Raggio del ione B^{++} trovato	Raggio del ione B^{++} noto
$CsHgCl_3$	5,44	3,845	2,720	0,91	1,12
$CsHgBr_3$	5,77	4,080	2,885	0,93	1,12
$CsCdCl_3$	5,20	3,675	2.600	0,79	1,03
$CsCdBr_3$	5,33	3,770	2,665	0,71	1,03
$KNiF_3$	4,01	2,835	2,005	0,67	0,67
$KZnF_3$	4,05	2,861	2,025	0,70	0,71
$KMgF_3$	4,00	2,826	2,000	0,67	0,66

I raggi atomici indicati nell'ultima colonna sono quelli che si calcolano in base alle strutture note degli alogenuri semplici. Quelli di cadmio e mercurio non si possono calcolare in questo modo, sono stati perciò riportati per questi ioni i raggi atomici proposti da Goldschmidt.

Mentre per i fluoroderivati non si osserva una contrazione notevole dell'ione *B*, sembra si presenti molto forte (come già ha notato Ferrari per alcuni) per tutti gli alogenomercuriati ed alogenocadmiati presi in esame.

Per poterlo affermare con sicurezza sarebbe però necessario conoscere i raggi atomici che si calcolerebbero dagli alogenuri semplici.

Esporremo in una prossima nota alcune considerazioni sui composti che derivano dal tipo ABX_3, ponendo A=B. Stiamo a tale scopo esaminando alcune serie di composti non ancora studiate coi raggi X come quelle dei fosfuri e degli arseniuri dei metalli bivalenti.

CONCLUSIONI.

1. Sono stati esaminati coi raggi X alcuni alogenomercuriati ed alogeno cadmiati di cesio con i metodi delle polveri, di Laue e del cristallo rotante.

2. Le modificazioni cubiche del *tricloromercuriato* e del *tribromomercuriato di cesio* hanno una cella elementare, rispettivamente di lato 5,44 e 5,77 Å, contenente una molecola; una densità calcolata 4,53 e 4,97. Sono isomorfe e dànno tra loro soluzioni solide in tutti i rapporti. Il monobromo-dicloro ed il monocloro dibromo-mercuriato di cesio non esistono come individui chimici ma appartengono alla serie continua di soluzioni solide, esistenti tra i due alogenomercuriati, ed hanno lo stesso reticolo di questi, ma deformato. Il lato della cella per tali cristalli misti segue con buona approssimazione la legge di Vegard.

3. Il *tribromocadmiato di cesio*, analogamente al triclorocadmiato, cristallizza pure nel sistema cubico. è isomorfo coi precedenti composti. Ha una cella elementare di lato a 5,33 Å, una densità calcolata 5,38. La struttura atomica di tutti i suindicati composti è definita dalle coordinate:

$$Cs = (0\ 0\ 0);\ (Hg, Cd) = (\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}).$$
$$(Cl, Br) = (\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ 0);\ (0\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2});\ (\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2}).$$

4. Il triiodocadmiato e il triiodomercuriato di cesio non sono isomorfi coi corrispondenti cloro e bromoderivati ed hanno una più bassa simmetria cristallina.

Il triiodocadmiato di cesio è stato preparato per disidratazione dell'idrato $CsCdJ_3.H_2O$. Ha una densità 5,48, fonde a 193°.

5. Sono state determinate le relazioni che devono sussistere tra gli atomi *A*, *B* ed *X* dei composti ABX_3 affinchè possano sussistere certi tipi di strutture cristalline.

Il valore di

$$t = \frac{R_a + R_x}{\sqrt{2}\,(R_b + R_x)}$$

è stato calcolato per varie serie di composti. Per quelli ossigenati risulta inferiore a 0,8 per la struttura romboedrica (tipo corindone, ilmenite), è compreso tra 0,8-1,0 per la struttura cubica (tipo cloromercuriato di cesio), tra 1-1,20 per la struttura romboedrica (tipo calcite. nitrato sodico) tra 1,20-1,30 (1,40) per la struttura rombica (tipo aragonite). Il dimorfismo appare ai limiti tra le diverse serie.

Per gli alogenuri doppi del tipo ABX_3 valgono, entro certi limiti, analoghe relazioni: la modificazione cubica tipo cloromercuriato di cesio appare per valori di *t* superiori a 0,830. Sono dimorfi i composti aventi un *t* vicino a 0,830. Posseggono bassa simmetria (rombica o monoclina) i composti aventi *t* inferiori di 0,825. Si scostano da questi limiti soltanto gli iododerivati: il triiodocadmiato di cesio pur avendo un $t = 0,840$ non è isomorfo con gli altri alogenocadmiati di cesio, e ciò è dovuto alla presenza dell'ione iodio, fortemente polarizzabile.

Milano. — Laboratorio di Chimica generale del R. Politecnico.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

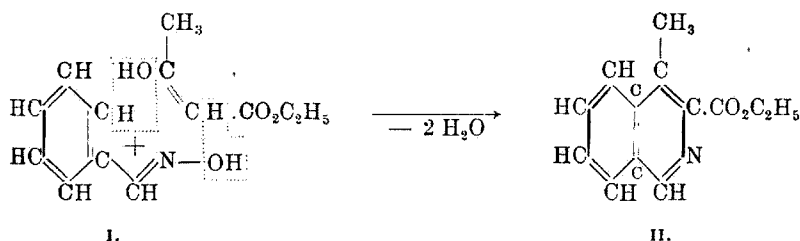
Roma, 1928 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

MINUNNI Gaetano e D'URSO Salvatore. — **Nuove sintesi nel gruppo degli amino-acidi. - Nota I. La condensazione delle aldossime con gli eteri degli acidi β-chetonici.**

Le ricerche sulla reazione fra gli arilidrazoni delle aldeidi acicliche ed isocicliche e gli eteri degli acidi β-chetonici hanno condotto, come è noto, uno di noi ([1]) ad un nuovo metodo generale di sintesi di derivati del pirazolo. Questo importante risultato ci ha spinto ad intraprendere lo studio del comportamento delle ossime con detti eteri, allo scopo di mettere in valore, anche nel campo della sintesi, i derivati idrossilamminici degli oxocomposti, che finora hanno interessato il chimico specialmente come mezzo di riconoscimento della funzione aldeidica e chetonica e dal punto di vista teorico per le isomerie che presentano e per le interessanti trasposizioni molecolari che sono in grado di subire.

Iniziammo le ricerche facendo agire la benzaldossima sull'etere acetoacetico in presenza di disidratanti. Se si mettono di fronte le formole di struttura di queste due sostanze, si scorge subito che esse possono reagire fra di loro in vario modo; a noi sorrideva la speranza di poter giungere per questa via ad un nuovo metodo generale di sintesi di derivati dell'isochinolina, la quale, come hanno dimostrato le ricerche di questi ultimi anni, costituisce la sostanza madre di molte basi vegetali.

Come si rileva dallo schema:

```
           CH3                                          CH3
            |                                            |
  CH    HO  C                                  CH        C
HC    C H    C H .CO2C2H5     — 2 H2O →      HC     C      C.CO2C2H5
HC    C   +  N—OH                            HC     C      N
  CH    CH                                     CH      CH
      I.                                              II.
```

l'azione della benzaldossima (I) sull'etere acetoacetico poteva condurre direttamente all'etere etilico dell'acido 4-metil-isochinolin-3-carbonico (II),

([1]) *Minunni G.*, questa Gazzetta, 55, 502 (1925).

dal quale sarebbe stato poi facile giungere all'isochinolina (VI) mediante le trasformazioni seguenti:

CH C.CH$_3$ / HC C C.CO$_2$C$_2$H$_5$ / HC N / C / CH CH — idrolisi → CH C.CH$_3$ / HC C C.CO$_2$H / HC N / C / CH CH — scissione di CO$_2$ → CH C.CH$_3$ / HC C CH / HC N / C / CH CH

II. III. IV.

— ossidazione →

CH CH / HC C CH / HC N / C / CH CH ← scissione di CO$_2$ — CH C CO$_2$H / HC C CH / HC N / C / CH CH

VI. V

Le nostre esperienze, descritte nella parte sperimentale di questa nota, dimostrano che la benzaldossima e l'etere acetoacetico reagiscono fra di loro con grande facilità in presenza di disidratanti, fornendo con buon rendimento un composto ben cristallizzato che però non ha la composizione dell'etere di un acido metilisochinoliucarbonico e non contiene nemmeno un nucleo eterociclico azotato. Come disidratanti abbiamo finora impiegato il cloruro di zinco, che agisce alla temperatura di 120-125° e l'acido fosforico cosidetto cristallizzato, in presenza del quale la reazione s'inizia a temperatura più bassa (110-115°), procede più rapidamente e fornisce un rendimento migliore; abbiamo inoltre constatato che l'acido fosforico è in grado di provocare la combinazione della benzaldossima con l'etere acetoacetico anche a temperatura ordinaria; operando però a freddo la condensazione procede molto lentamente. Nelle suindicate condizioni si genera sempre la stessa sostanza, la cui composizione corrisponde alla formola $C_{11}H_9O_2N$, il che dimostra che la condensazione ha luogo fra una molecola di benzaldossima ed una molecola di etere acetoacetico con eliminazione di una molecola di acqua e di una molecola di alcool etilico secondo l'equazione:

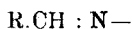
$$\underset{\text{benzaldossima}}{C_7H_7ON} + \underset{\text{etere acetoacetico}}{C_6H_{10}O_3} = C_{11}H_9O_2N + C_2H_5.OH + H_2O.$$

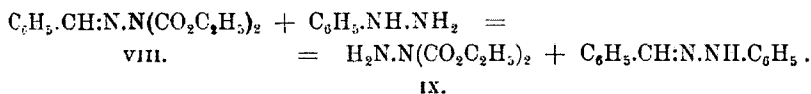
La nuova reazione è di carattere generale; infatti, come si dimostra nella parte sperimentale, la benzaldossima in presenza di acido fosforico reagisce in modo anologo con l'etere benzoilacetico secondo l'equazione:

$$C_7H_7ON + C_{11}H_{12}O_3 = C_{16}H_{11}O_2N + C_2H_5.OH + H_2O,$$

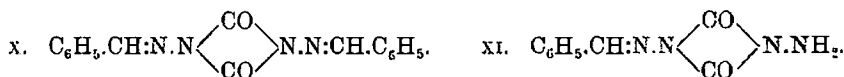
e dalle esperienze attualmente in corso, alle quali prendono parte parecchi allievi interni di questo Istituto, risulta che anche altre aldossime aromatiche sono in grado di reagire nello stesso senso con gli eteri β-chetonici aciclici ed isociclici.

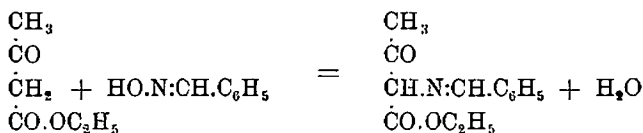
I prodotti finora ottenuti in presenza di acido fosforico hanno tutti proprietà fisiche molto somiglianti, ed in talune reazioni si comportano in modo analogo. Per quanto riguarda la loro natura chimica, merita di essero rilevata anzitutto la grande facilità, con cui essi sdoppiano l'aldeide corrispondente all'ossima impiegata nella sintesi. La scissione del gruppo arilidenico avviene per azione degli acidi minerali, degli idrati e dei carbonati alcalini in tutti i composti finora ottenuti e si verifica quantitativamente, talvolta persino a temperatura ordinaria, per azione della fenilidrazina sui prodotti che si generano nella condensazione delle aldossime con l'etere acetoacetico. Questo comportamento getta una luce molto viva sulla costituzione delle nuove sostanze, dappoichè dimostra che esse contengono ancora intatto il residuo:

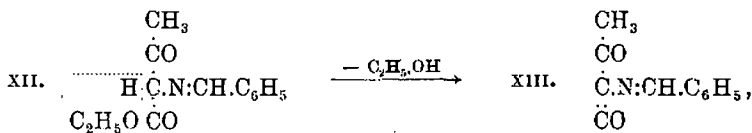
$$R.CH:N-$$

delle aldossime, da cui derivano. I lavori di O. Diels e collaboratori ([2]) hanno infatti dimostrato che i composti contenenti il radicale arilidenico legato all'azoto, reagiscono con grande facilità con la fenilidrazina, generando aldoidrazoni. Così, per es., l'etere dietilico dell'acido benzalidrazin-dicarbonico (VIII), riscaldato a b. m. con fenilidrazina libera in soluzione di alcool al 50 %, fornisce il benzal-fenilidrazone e l'etere dietilico dell'acido idrazin-dicarbonico asimmetrico o dicarbossietil-idrazina asimmetrica (IX), secondo l'equazione:

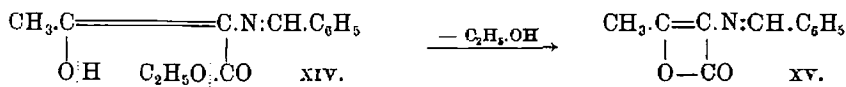
$$\underset{\text{VIII.}}{C_6H_5.CH:N.N(CO_2C_2H_5)_2} + C_6H_5.NH.NH_2 = \underset{\text{IX.}}{H_2N.N(CO_2C_2H_5)_2} + C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5.$$

([2]) Ber., 53, 151, 154, 855 e 858 (1920).

In modo analogo si elimina uno dei gruppi benzilidenici dal composto X. quando esso viene riscaldato all'ebollizione a ricadere con fenilidrazina in soluzione di N-dimetilanilina; si forma allora insieme al benzalfenilidrazone il composto XI:

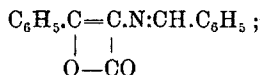
$$\text{X.}\quad C_6H_5.CH:N.N\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N.N:CH.C_6H_5. \qquad \text{XI.}\quad C_6H_5.CH:N.N\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N.NH_2.$$

Ora, la presenza del gruppo $C_6H_5.CH:N—$ nei nostri composti dimostra senz'altro che alla formazione dell'acqua prendono parte l'ossidrile del gruppo ossimidico ed uno dei due atomi d'idrogeno del metilene dell'etere acetoacetico. Questa fase della reazione procede pertanto secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2 + HO.N:CH.C_6H_5 \\ \dot{C}O.OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H.N:CH.C_6H_5 + H_2O \\ \dot{C}O.OC_2H_5 \\ \quad \text{XII.} \end{array}$$

e conduce al *derivato benzilidenico dell'etere α-aminoacetoacetico* (XII), che nel momento in cui si genera, si trasforma nel composto $C_{11}H_9O_2N$ per eliminazione di alcool, la quale evidentemente non può effettuarsi secondo lo schema:

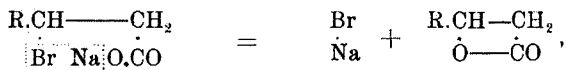
$$\text{XII.}\quad \begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \quad \dot{C}O \\ \quad H\dot{C}.N:CH.C_6H_5 \\ C_2H_5O\,\dot{C}O \end{array} \xrightarrow{-C_2H_5.OH} \text{XIII.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}.N:CH.C_6H_5, \\ \ddot{C}O \end{array}$$

non può cioè condurre al composto cheto-chetenico rappresentato dalla formola XIII. Ed allora non rimane che ammettere, che l'etere benziliden-α-amino-acetoacetico (XII) reagisca nella sua forma enolica, si trasformi cioè dapprima nel *derivato benzilidenico dell'etere etilico dell'acido α-amino-β-ossicrotonico* (XIV) e che da questo composto secondo lo schema:

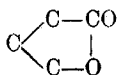
$$\begin{array}{l} CH_3.C{=\!=\!=}C.N:CH.C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad OH \quad C_2H_5O.CO \end{array} \;\text{XIV.} \xrightarrow{-C_2H_5.OH} \begin{array}{l} CH_3.C{=}C.N:CH.C_6H_5 \\ \quad\;\; | \quad\; | \\ \quad\;\; O{-}CO \end{array} \;\text{XV.}$$

si generi per eliminazione di una molecola di alcool la sostanza $C_{11}H_9O_2N$ che costituisce pertanto il *benziliden-α-amino-β-crotolattone* (XV). Questa interpretazione è in perfetta armonia con la ben nota proprietà dell'etere acetoacetico di enolizzarsi, di comportarsi cioè in talune reazioni come acido β-ossicrotonico.

Al composto $C_{16}H_{11}O_2N$ che si genera nella reazione fra la benzaldossima e l'etere benzoilacetico compete analogamente la formola di costituzione:

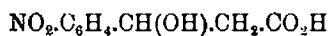
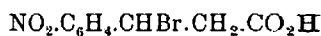
$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}C.N{:}CH.C_6H_5\ ; \\ \quad\ \ |\quad\ \ | \\ \quad\ O-CO \end{array}$$

esso è dunque il *benziliden-α-amino-β-cinnamolattone*.

In base ai risultati delle ricerche di Fittig ([3]) e di Perkin ([4]), i quali dimostrarono che i prodotti di addizione degli acidi bromidrico e jodidrico all'acido cinnamico ed ai suoi omologhi, cioè gli acidi idrocinnamici β-alogenati, si scindono con grande facilità (anche a 0^0) in idrocarburi non saturi (stirolo ed omologhi), anidride carbonica ed alogenuro di sodio per azione del carbonato sodico, si ammise per qualche tempo che i β-lattoni, che nella suindicata reazione si sarebbero dovuti formare secondo l'equazione:

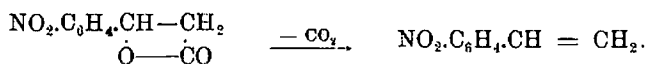
$$\begin{array}{ll} R.CH{-\!-\!-}CH_2 \\ Br\ \ Na\,O.CO \end{array} = \begin{array}{l} Br \\ Na \end{array} + \begin{array}{l} R.CH{-}CH_2 \\ \ \ O{-\!-}CO \end{array},$$

fossero composti instabilissimi e che soltanto i lattoni contenenti l'aggruppamento:

$$\begin{array}{l} \quad\ \ C-CO \\ C\!\!<\quad\ \ | \\ \quad\ \ C-O \end{array}$$

cioè i γ-lattoni, fossero capaci di esistere. Ma Einhorn ([5]), Basler ([6]) e Prausnitz ([7]) riuscirono in seguito ad isolare i β-lattoni degli acidi nitrofenil-β-ossipropionici (nitrofenil-lattici) orto, meta e para (XVI), facendo agire a freddo la soluzione di carbonato sodico sui corrispondenti acidi nitrofenil-β-bromopropionici (XVII).

([3]) Ber., **10**, 520 (1877); Ann., **195**, 131 e 169 (1879). ([4]) J. Chem. Soc., 1877, II, 660; Ber., **11**, 515 (1878). ([5]) Ber., **16**, 2209 (1883). ([6]) Ber., **16**, 3001 (1883). ([7]) Ber., **17**, 595 (1884).

$NO_2.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H$ XVI.

$NO_2.C_6H_4.CHBr.CH_2.CO_2H$ XVII.

Però tutti e tre i nitrofenil-β-lattoni (XVIII) ottenuti, si rivelarono facilmente sdoppiabili in anidride carbonica e nel corrispondente nitrostirolo (XIX) secondo lo schema:

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.CH-CH_2 \\ \dot{O}---\dot{C}O \end{matrix} \xrightarrow{-CO_2} NO_2.C_6H_4.CH = CH_2.$$

XVIII. XIX.

In modo analogo vennero poi ottenuti il β-lattone dell'acido p-isopropil-o-nitrofenillattico (XX) dall'acido p-isopropil-o-nitrofenil-β-bromopropionico (XXI) ([8]), il β-lattone dell'acido pi-1-chinolin-β-ossipropionico (XXII) dall'acido pi-1-chinolin-β-bromopropionico (XXIII) ([9]) ed un lattone bromurato (XXIV) per azione dei carbonati alcalini sul cloridrato del dibromuro della anidro-ecgonina (XXV) ([10]):

$$\begin{matrix} C_3H_7.C_6H_3.CH-CH_2 \\ NO_2 \quad \dot{O}---\dot{C}O \end{matrix}$$

XX.

$$\begin{matrix} C_3H_7.C_6H_3.CHBr.CH_2.COOH \\ NO_2 \end{matrix}$$

XXI.

$$\begin{matrix} C_9H_6N.CH-CH_2 \\ \dot{O}---\dot{C}O \end{matrix}$$

XXII.

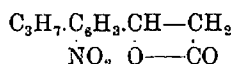
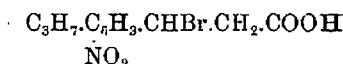
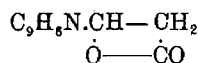
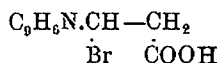
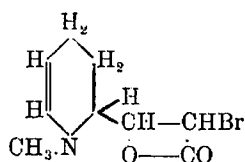
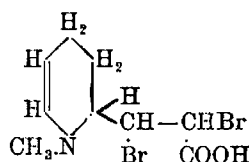
$$\begin{matrix} C_9H_6N.CH-CH_2 \\ \dot{B}r \quad \dot{C}OOH \end{matrix}$$

XXIII.

$$\begin{matrix} & H_2 & & \\ H & & H_2 & \\ H & & <^{H}_{CH}-CHBr \\ CH_3.N & & \dot{O}---\dot{C}O \end{matrix}$$

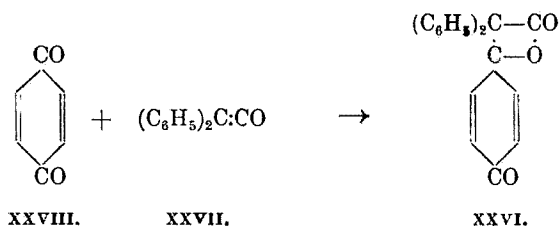
XXIV.

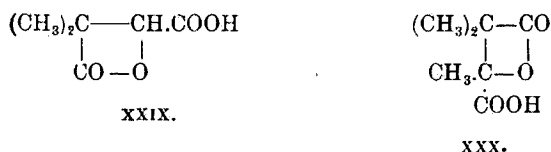
$$\begin{matrix} & H_2 & & \\ H & & H_2 & \\ H & & <^{H}_{CH}-CHBr \\ CH_3.N & & \dot{B}r \quad \dot{C}OOH \end{matrix}$$

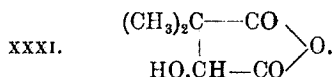
XXV.

Un β-lattone di nuovo tipo (XXVI) fu ottenuto da Staudinger ([11]) mescolando la soluzione in etere di petrolio del difenilchetene (XXVII)

([8]) *Einhorn* ed *Hess*, Ber., 17, 2015 (1884). ([9]) *Einhorn* e *Lehnkering*, Ann., 246, 160 (1888). ([10]) *Eichengrün* ed *Einhorn*, Ber., 23, 2870 (1890). ([11]) Ber., 41, 1355 (1908).

con la soluzione eterea di un eccesso di chinone (XXVIII); questa interessante reazione procede secondo lo schema:

$$\underset{\text{XXVIII.}}{C_6H_4O_2\ (\text{CO} \ldots \text{CO})} + \underset{\text{XXVII.}}{(C_6H_5)_2C{:}CO} \rightarrow \underset{\text{XXVI.}}{(C_6H_5)_2C{-}CO,\ C{-}O \ldots CO}$$

I β-lattoni sopra menzionati sono in parte derivati del benzolo ed in parte composti eterociclici. Ma anche nella serie alifatica esistono sostanze, che per il modo di formazione e per il comportamento chimico devono essere considerati come β-lattoni. Trattando con ossido di argento umido l'acido bromo-dimetilsuccinico e l'acido bromo-trimetilsuccinico, A. Baeyer e V. Villiger ([12]) e G. Komppa ([13]) ottennero rispettivamente il β-lattone dell'acido dimetilmalico asimmetrico (XXIX) ed il β-lattone dell'acido trimetilmalico (XXX):

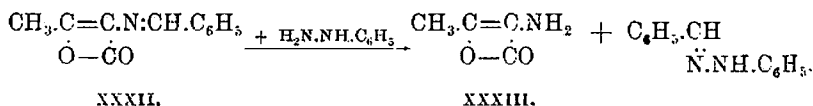
$$\underset{\text{XXIX.}}{\begin{array}{l}(CH_3)_2C{-}CH.COOH\\ \quad | \qquad\ \ |\\ \quad CO{-}O\end{array}} \qquad \underset{\text{XXX.}}{\begin{array}{l}(CH_3)_2C{-}CO\\ \qquad\ | \quad\ \ |\\ CH_3.C{-}O\\ \qquad COOH\end{array}}$$

Questi acidi β-lattonici alifatici, a differenza dei β-lattoni isociclici sopra menzionati, non sono in grado di sdoppiare anidride carbonica. Per il β-lattone dell'acido dimetil-malico (XXIX) Fichter e Hirsch ([14]) osservarono che esso nella distillazione a pressione ridotta subisce una interessante trasposizione molecolare, si trasforma cioè nell'anidride dell'acido dimetil-malico asimmetrico (XXXI),

$$\text{XXXI.} \quad \begin{array}{l}(CH_3)_2C{-}CO\diagdown\\ \qquad\ \ | \qquad\qquad\ \ O.\\ HO.CH{-}CO\diagup\end{array}$$

Ora, i risultati delle esperienze descritte in questa Nota aprono alla ricerca un campo nuovo ed interessante, dappoichè la nostra reazione,

([12]) Ber., 30, 1954 (1897). ([13]) Ber., 35, 534 (1902). ([14]) Ber., 33, 3270 (1900).

per la semplicità della tecnica, per i buoni rendimenti e per l'accessibilità dei materiali di partenza, costituisce un metodo generale molto pratico per la sintesi di un gran numero di composti di nuovo tipo, che appartengono tanto al gruppo degli ossiacidi, quanto a quello degli aminoacidi e che sono in grado di subire con sorprendente facilità svariate trasformazioni per azione delle idrazine, dell'idrossilammina, degli acidi minerali, dell'ammoniaca, degli idrati e dei carbonati alcalini e di altri reagenti. Lo studio sperimentale dei nuovi composti è attualmente in corso e noi speriamo di potere quanto prima comunicare nuovi fatti in merito al loro comportamento. Per quanto riguarda l'azione della fenilidrazina, abbiamo constatato con sorpresa che i prodotti di condensazione delle aldossime con l'etere acetoacetico, cioè gli *ariliden-α-amino-β-crotolattoni*, sdoppiano facilmente il gruppo arilidenico allo stato di aldofenilidrazoni, come si è già fatto più sopra rilevare, mentre i composti che si ottengono con l'etere benzoilacetico, cioè gli *ariliden-α-amino-β cinnamolattoni,* già a temperatura ordinaria si trasformano per azione della fenilidrazina in composti di altra natura, che hanno, come i fenilidrazoni, una grande tendenza a cristallizzare, ma fondono con violenta decomposizione.

Per azione della fenilidrazina sul benziliden-α-amino-β-crotolattone (XXXII) si dovrebbe formare, insieme al benzalfenilidrazone, l'α-amino-β-crotolattone (XXXIII) secondo lo schema:

$$\underset{\text{XXXII.}}{\begin{matrix} CH_3.\dot{C}=\dot{C}.N{:}CH.C_6H_5 \\ O-CO \end{matrix}} \xrightarrow{+\ H_2N.NH.C_6H_5} \underset{\text{XXXIII.}}{\begin{matrix} CH_3.\dot{C}=\dot{C}.NH_2 \\ O-CO \end{matrix}} + \begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \ddot{N}.NH.C_6H_5. \end{matrix}$$

Finora però i reiterati sforzi da noi fatti per isolare il detto aminolattone non hanno dato risultati favorevoli. Facendo agire in condizioni speciali la fenilidrazina sul prodotto che il benziliden-amino-crotolattone fornisce per azione dell'idrato potassico, del carbonato sodico o dell'idrossilammina, siamo riusciti ad ottenere un composto ben cristallizzato che ha però una composizione complessa ed è molto ricco in azoto. Di questa interessante reazione ci occuperemo in una prossima Nota, in cui verranno esposti i risultati delle ulteriori ricerche sui prodotti dell'idrolisi del benziliden-α-amino-β-crotolattone.

Degno di rilievo è inoltre il fatto, che mentre la reazione fra la benzaldossima e l'etere acetoacetico conduce tanto in presenza di cloruro di zinco, quanto in presenza di acido fosforico allo stesso composto $C_{11}H_9O_2N$, cioè al benziliden-amino-crotolattone, la reazione fra la

detta ossima e l'etere benzoilacetico procede coi due disidratanti in modo differente; in presenza di acido fosforico conduce anch'essa, come si è già notato, ad un lattone analogo; se invece si opera con cloruro di zinco, il lattone non si forma nemmeno in tracce e si ottiene con buon rendimento un composto ben cristallizzato isomero della benzaldossima. Lo studio ulteriore di questa reazione è in corso.

PARTE SPERIMENTALE.

I. – Benzaldossima ed etere acetoacetico.

Sintesi del benziliden-α-amino-β-crotolattone.

La benzaldossima e l'etere acetoacetico reagiscono energicamente fra di loro, quando vengono riscaldati a temperature di poco superiori ai 100° in presenza di piccolissime quantità di cloruro di zinco. La reazione deve essere condotta con speciali cautele, senza le quali può verificarsi la resinificazione completa della massa. Dai numerosi saggi eseguiti è risultato che le condizioni di esperienza più favorevoli sono le seguenti:

In un palloncino da 50 cc., munito di canna ascendente, si riscaldò in bagno di acido solforico a 120-125° per novanta minuti la miscela di gr. 5 di ossima, gr. 5 di etere acetoacetico e gr. 0,1 di cloruro di zinco granuloso. Il palloncino veniva immerso nel bagno in modo che la superficie della massa in esso contenuta rimaneva per circa un centimetro al disotto del livello dell'acido solforico. Verso 70°, non appena l'ossima si sciolse completamente nell'etere, si sollevò per un istante il palloncino dal bagno e si rimescolò la massa. A 120° si notò un leggero sviluppo gassoso che partiva dal cloruro di zinco, il quale si era intanto trasformato al fondo del palloncino in una massa bruna. A 125° lo sviluppo gassoso divenne intenso e contemporaneamente si condensavano sulle pareti del recipiente ed alla estremità inferiore della canna ascendente goccioline incolore, che ricadevano sulla massa. Il gas che si svolgeva, fatto gorgogliare nell'acqua di barite, vi ingenerava un abbondante precipitato bianco; questo sviluppo di anidride carbonica è dovuto a reazioni secondarie che si verificano spesso, quando si riscaldano gli eteri β-chetonici in presenza di disidratanti [15]; dopo circa 20

(15) Lo studio di questa reazione è in corso.

minuti a 120-125° lo sviluppo gassoso diminuì sensibilmente. Sospeso il riscaldamento, il contenuto del palloncino, che si presentava come un liquido denso, colorato intensamente in bruno, venne subito versato in un bicchiere da 50 cc., in cui si rapprese in una magma cristallina. Si lavò il palloncino con acqua bollente per asportare quel po' di sostanza che era rimasta aderente alle pareti, si versò il tutto nello stesso bicchiere, e si rimescolò con una bacchetta di vetro; indi si decantò la acqua, si stemperò la massa per tre volte con acqua fredda, decantando ogni volta, ed infine si stemperò in mortaio con alcool. Rimase indisciolta una sostanza gialla cristallina, che venne filtrata alla pompa e lavata sul filtro con alcool; asciugata all'aria pesava gr. 2,40 ed era quasi pura.

Dall'alcool bollente essa si separava in laminette gialle splendenti che fondevano a 146,5-147°,5, cioè alla stessa temperatura del prodotto che si genera dalla benzaldossima ed etere acetoacetico in presenza di acido fosforico; identiche erano anche le proprietà chimiche dei due composti.

Come metodo di preparazione si presta meglio la reazione in presenza di acido fosforico, perchè si compie in un tempo molto più breve e fornisce un rendimento più elevato, che raggiunge il massimo, quando si impiega un grande eccesso di etere acetoacetico. Anche in presenza di acido fosforico si verifica verso 110° un abbondante sviluppo di anidride carbonica e la massa emana forte odore di aldeide benzoica.

Per preparare la sostanza fusibile a 146,5-147°,5 si riscalda la miscela di gr. 10 di benzaldossima, gr. 10 di etere acetoacetico e gr. 10 di acido fosforico cristallizzato in palloncino aperto situato in un bagno di paraffina o di acido solforico conc. Raggiunta la temperatura di 90°, la benzaldossima si scioglie completamente e dopo circa un quarto d'ora di riscaldamento a 110-115° si inizia nella massa oleosa, colorata in rosso arancio, la separazione di cristalli, la cui quantità aumenta rapidamente. La reazione diviene allora molto viva, la massa oleosa incomincia a spumeggiare fortemente ed è necessario togliere il palloncino dal bagno per pochi minuti, durante i quali la massa si trasforma in una voluminosa poltiglia di cristalli gialli molto densa. Per completare la reazione si rimette il palloncino nel bagno e si riscalda per altri 15 minuti a 110-115°. Si versa poi dell'acqua bollente sulla massa ancora calda per facilitarne il distacco dalle pareti del recipiente, si getta il tutto in un mortaio, si decanta, si stempera la massa pastosa di color giallo arancio con soluzione di carbonato sodico al 10 %, si filtra alla pompa e si lava aspirando fino a reazione neutra. In tal modo il prodotto viene liberato dall'acido fosforico e meccanicamente anche dalla

massima parte della resina e si trasforma in una massa polverulenta di color giallo cedrino che, asciugata fra carta, viene stemperata in mortaio con alcool, filtrata alla pompa e lavata ripetutamente sul filtro con alcool. Nelle varie preparazioni si ebbero da 10 gr. di ossima in media gr. 10,5 di prodotto secco, che dopo una sola cristallizzazione dall'alcool fondeva a 146,5-147,5°. L'alcool di stemperamento del prodotto grezzo, riunito all'alcool di lavaggio, fu concentrato a b. m.; dal residuo, abbandonato all'evaporazione spontanea, si separò una massa nerastra, peciosa, da cui non fu possibile ricavare sostanza cristallina.

Il prodotto fusibile a 146,5-147,5°, seccato nel vuoto fino a peso costante, diede all'analisi numeri corrispondenti a quelli richiesti dalla formula del benziliden-amino-crotolattone:

trov. $^0/_0$:	C 70,2 e 70,5;	H 5,0 e 5,1;	N 7,6 e 7,6;
per $C_{11}H_9O_2N$ calc. :	70,5 ;	4,8 ;	7,5.

Il composto è insolubile in acqua anche a caldo; nel benzolo e nell'alcool è poco solubile a freddo, solubile a caldo; nella ligroina e nell'etere è insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo, è invece solubilissimo nel cloroformio anche a freddo; il solvente più adatto per la purificazione è l'alcool bollente, da cui la sostanza cristallizza bene in scagliette gialle splendenti; in tale forma si separa per raffreddamento anche dalle soluzioni concentrate in acetone, in cui è molto solubile a caldo, discretamente solubile a freddo.

La reazione fra la benzaldossima e l'etere acetoacetico si verifica in presenza di acido fosforico anche a freddo e conduce allo stesso composto. Il miscuglio degli ingredienti in parti eguali viene riscaldato prima a b. m. per pochi minuti fino a completa fusione dell'ossima e poi abbandonato a sè a temperatura ordinaria. Già l'indomani si osservano in seno alla massa oleosa i primi cristallini, la cui quantità aumenta rapidamente e dopo una ventina di giorni la massa appare completamente solidificata Il prodotto, purificato nel modo anzidetto, fonde come quello ottenuto a caldo, a 146,5-147,5°; essendo il rendimento quasi identico, è preferibile operare a 110-115°.

Comportamento del benziliden-α-amino-β-crotolattone.

Idrolisi. — Riscaldato all'ebollizione con acido cloridrico (d. 1,19), l'amino-crotolattone vi si scioglie lentamente con decomposizione, generando aldeide benzoica. Se invece si riscalda il lattone con potassa acquosa all'1 $^0/_0$, esso passa completamente in soluzione dopo pochi minuti, dando un liquido colorato leggermente in giallo verdognolo, che emana odore di aldeide benzoica; questa venne identificata, dibattendo

il liquido alcalino con etere, distillando il solvente, aggiungendo alla soluzione alcoolica del residuo oleoso della distillazione dapprima acido acetico e poi fenilidrazina e riscaldando la miscela per alcuni minuti a b. m.; per raffreddamento il liquido si trasformò in una magma di cristalli aghiformi fusibili, come il benzalfenilidrazone, a 155,5-156,5°. Dal liquido acquoso alcalino, liberato dall'etere mediante una rapida corrente di aria, si separa per aggiunta di acido cloridrico diluito una sostanza bianca, polverulenta, solubile in carbonato sodico, da cui riprel cipita per aggiunta di acido cloridrico. Da una miscela calda d'alcoo- e benzolo, il prodotto dell'idrolisi si separa per raffreddamento in minuti aghi bianchi che fondono a 150-151°, sono pochissimo solubili anche a caldo nella ligroina, nel cloroformio, nel benzolo e nell'etere, si sciolgono invece bene nell'acetone, e sono solubilissimi, anche a freddo, nell'acido acetico e nell'alcool, ma con parziale resinificazione; nell'acqua i cristalli sono pochissimo solubili a freddo, si sciolgono poco anche nell'acqua bollente, ma dalle soluzioni si separano per raffreddamento insieme a materia resinosa. La sostanza è anche molto sensibile all'azione del calore; riscaldata in stufa a 85-90°, diviene dopo pochi minuti giallo bruna; se si prolunga il riscaldamento per un'ora, si ha una perdita di peso di circa il 10 % e mentre il prodotto puro si scioglie completamente e con facilità nell'idrato potassico diluito e riprecipita in fiocchi bianchi per aggiunta di acido cloridrico, il prodotto riscaldato a 90° si scioglie nell'idrato alcalino solo in parte, lasciando un residuo rosso-bruno di aspetto resinóso; dalla soluzione filtrata si separa per aggiunta d'acido una massa rossastra, pastosa, aderente, mista a fiocchetti bianchi. La sostanza fusibile a 150-151°, il cui studio ulteriore è in corso, si forma anche quando l'amino-crotolattone viene riscaldato a b. m. a ricadere con carbonato sodico in soluzione idro-alcoolica; essa si genera inoltre per

Azione dell'idrossilammina sull'amino-lattone in ambiente alcalino, oppure quando si fa agire il cloridrato di idrossilammina a temperatura ordinaria.

Gr. 5 di amino-lattone, finamente polverizzato, vennero sospesi in 20 cc. di alcool ed alla massa si aggiunse la miscela di gr. 2,5 di cloridrato di idrossilammina e gr. 2 di carbonato sodico secco sciolta nella più piccola quantità di acqua; agitando, l'amino-lattone si sciolse lentamente, dando un liquido giallo rossastro che dopo circa un'ora fu filtrato, diluito con acqua ed acidificato con acido cloridrico diluito. Si separò sostanza bianca, cristallina, polverulenta che dopo la cristallizzazione da una miscela di alcool e benzolo fondeva a 150-151° e presentava tutti i caratteri del composto ottenuto nella saponificazione con potassa caustica.

L'amino lattone reagisce anche col cloridrato di idrossilammina in presenza di alcool. Operando a caldo, cioè facendo bollire a ricadere per alcune ore la soluzione alcoolica di una miscela di amino-lattone e di un eccesso di cloridrato di idrossilammina, distillando a b. m. la maggior parte del solvente e versando il residuo in molta acqua, si separa un olio, che rapidamente si trasforma in una massa solida, compatta, rossastra, che si scioglie facilmente in alcool e cristallizza dall'alcool acquoso formando al fondo della bevuta una crosta dura. Stemperata in mortaio con alcool diluito, filtrata ed asciugata fra carta, la sostanza si presenta come una polvere carnicina, in cui si notano dei granellini di color rosso marcato; la determinazione dal punto di fusione confermò che si trattava di un miscuglio; infatti il prodotto diveniva pastoso verso 115° e fondeva fra 130 e 142° con leggero sviluppo gassoso. A temperatura ordinaria la reazione fra l'amino-lattone ed il cloridrato di idrossilammina è lentissima e procede in modo differente. Una miscela di gr. 5 di amino-lattone e gr. 3 di cloridrato, sospesa in 50 cc. di alcool, venne abbandonata a sè in bevuta da 100 cc. ed agitata ogni giorno per alcuni minuti. A poco a poco la massa cristallina andava diminuendo e dopo due mesi precisi essa era passata tutta in soluzione. Il liquido colorato in giallo venne abbandonato all'evaporazione spontanea, durante la quale si separò molto lentamente, dapprima sulle pareti ed in ultimo al fondo del cristallizzatoio, una sostanza giallognola cristallina in croste molto dure che, gettate in mortaio insieme alle poche gocce di residuo acquoso, vennero ridotte a poltiglia, filtrate alla pompa e lavate con acqua. La sostanza, che asciugata all'aria pesava gr. 4, venne purificata per cristallizzazione da un miscuglio di alcool e benzolo; la forma cristallina, il punto di fusione (150-151°) ed i caratteri di solubilità dimostrano che essa è identica al prodotto che l'amino-lattone fornisce per azione dell'idrato potassico, del carbonato sodico e dell'idrossilammina in ambiente alcalino.

Azione della fenilidrazina. — Se si sciolgono a b. m. gr. 5 di amino-lattone fusibile a 146,5-147,5° in 50 cc. di alcool, si aggiungono alla soluzione gr. 3 di fenilidrazina libera e si riscalda il tutto a b. m. a ricadere per circa 10 minuti, si ottiene un liquido di color giallo-arancio, da cui per raffreddamento si separa abbondantemente una sostanza giallognola, cristallina, aghiforme, che dopo tre cristallizzazioni dall'alcool bollente fonde a 155-156°. Questo punto di fusione, le altre proprietà fisiche e la determinazione di azoto dimostrano che il prodotto è il benzalfenilidrazone:

trov. %: N 14,6;
per $C_{13}H_{12}N_2$ calc. : 14,3.

L'identità fu confermata per via chimica, sottoponendo il prodotto in esame all'ossidazione con nitrito di amile in soluzione eterea nelle condizioni descritte da uno di noi ([16]). L'esperienza fornì anche in questo caso due prodotti cristallini che vennero riconosciuti quello meno solubile in etere per il dibenzal-difenilidrotetrazone e quello più solubile, fusibile a 198°, per il deidrobenzal-fenilidrazone.

Operando con alcool diluito abbiamo potuto constatare che lo sdoppiamento del gruppo benzilidenico si effettua quantitativamente e che una molecola di amino-lattone fornisce una molecola di benzalfenilidrazone. A gr. 6 di lattone, sospesi in 70 cc. di alcool al 50 % e riscaldati a b. m., si aggiunse un eccesso di fenilidrazina (gr. 4) e si continuò a riscaldare per altri 10 minuti. In presenza di fenilidrazina la sostanza si sciolse immediatamente, dando un liquido di color rosso intenso che passò subito al giallognolo e che già a caldo si trasformò in una magma di minuti cristalli aghiformi bianco-giallognoli. Dopo raffreddamento, filtrazione e lavaggio alla pompa si ebbero gr. 6 di idrazone secco, e dalle acque madri per lungo riposo in cristallizzatoio se ne ricavarono altri due decigrammi; si ebbero così in tutto gr. 6,2 di idrazone, cioè un rendimento pari al 98,4 % del teorico.

Le acque idroalcooliche, da cui si era separato l'idrazone, davano con le soluzioni di acetato di piombo, cloruro mercurico e solfato di cadmio abbondanti precipitati gialli, con solfato di rame abbondante precipitato bruno e con nitrato di argento precipitato giallognolo che alla luce imbruniva; questi precipitati non si formano, se il liquido idroalcoolico, diluito con acqua, viene prima estratto ripetutamente con etere.

Il precipitato giallo ottenuto con acetato di piombo, filtrato e lavato alla pompa con acqua e seccato all'aria, venne sospeso in alcool al 50 % e trattato a b. m. con una corrente di idrogeno solforato; separato per filtrazione il solfuro di piombo, si ebbe un liquido che dopo raffreddamento venne ripetutamente filtrato fino a tanto che per riposo più non si intorbidava e poi abbandonato all'evaporazione spontanea; aderente al fondo del cristallizzatoio rimase una massa bruna, amorfa, che non fu possibile ottenere allo stato puro e cristallino.

Si tentò allora di isolare in altro modo il secondo prodotto dell'azione della fenilidrazina sull'amino-lattone ed a tale a scopo le acque madri idroalcooliche del benzalfenilidrazone vennero direttamente distillate a pressione ridotta fino a completa eliminazione dell'alcool; dal liquido acquoso giallo, che aveva reazione acida, si separò lentamente

([16]) *Minunni*, questa Gazzetta, **26**, I, 447 (1896).

una sostanza giallognola amorfa che, seccata prima all'aria e poi in essiccatore, fondeva irregolarmente sotto 100°. Essa era solubilissima anche a freddo in alcool, acido acetico, acetone e cloroformio, nell'etere si scioglieva discretamente a freddo, dippiù a caldo; nel benzolo era a freddo pochissimo solubile ed a caldo si resinificava. Tutti i tentativi fatti per purificare il prodotto mediante cristallizzazione dai solventi sopramenzionati o da miscele di essi rimasero infruttuosi.

Se al liquido acquoso che si ottiene dopo la eliminazione del benzalfenilidrazone e la distillazione dell'alcool a pressione ridotta, si aggiunge a freddo cautamente acido cloridrico diluito, si separa subito una sostanza gialla, fioccosa che in un eccesso di acido si ridiscioglie completamente e che non fu possibile cristallizzare, perchè coi solventi organici si comporta come il prodotto che si separa spontaneamente dalle stesse acque per lungo riposo. Poichè la sostanza precipitata con acido cloridrico era solubile in carbonato sodico, si tentò di purificarla sciogliendola nella soluzione al 10 % di questo sale e riprecipitandola, dopo filtrazione, con acido cloridrico diluito. Dopo tre trattamenti si ebbe un prodotto che seccato nel vuoto fondeva irregolarmente fra 105 e 115° oppure fra 105 e 120° secondo la rapidità del riscaldamento e che pertanto non abbiamo creduto opportuno di analizzare.

II. – Benzaldossima ed etere benzoilacetico.
(In collaborazione con Terranova Giovanni).

Sintesi del benziliden-α-amino-β cinnamolattone.

Le prime esperienze sulla condensazione della benzaldossima con l'etere benzoilacetico in presenza di acido fosforico furono fatte a caldo, variando le proporzioni degl'ingredienti, la temperatura e la durata del riscaldamento; i migliori rendimenti si ottennero operando nel modo seguente:

In un palloncino a fondo rotondo da 50 cc. si riscalda in bagno di acido solforico la miscela di gr. 5 di benzaldossima, gr. 4 di etere benzoilacetico e gr. 5 di acido fosforico crist.; verso i 60° l'ossima si fonde completamente ed in seno alla massa liquida, divisa in due strati, si inizia subito un leggero sviluppo gassoso, che si fa più vivo con l'innalzarsi della temperatura; contemporaneamente si nota che lo strato superiore si colora intensamente in giallo, mentre quello inferiore, dapprima limpido e di colore aranciato, diventa opaco e di tinta più chiara.

La temperatura del bagno viene mantenuta per tre ore a 100-105°. Lo sviluppo gassoso dopo alcuni minuti si fa più lento e cessa quasi completamente dopo circa mezz'ora. Durante la reazione si formano sulle pareti fredde del palloncino delle goccioline, e dalla massa emana un forte odore di aldeide benzoica. Nello strato oleoso superiore si nota dopo circa un'ora di riscaldamento la formazione di cristalli lucenti, la cui quantità va man mano aumentando e dopo il rimescolamento della massa esse si separano anche in seno al liquido denso dello strato inferiore. Sospeso il riscaldamento e lasciata a sè la massa per qualche ora, si versa nel palloncino un po' d'alcool, si rimescola con una bacchetta, si getta il tutto in un mortaio e si stempera per sciogliere l'acido fosforico e la parte resinosa del prodotto; indisciolta rimane una sostanza cristallina, che si presenta sotto forma di laminette gialle lucenti, che filtrate alla pompa, lavate sul filtro con alcool e seccate all'aria pesano gr. 2,2. Dall'alcool di stemperamento, unito all'alcool di lavaggio, si separa di regola per lungo riposo una piccola quantità di sostanza, che alla forma cristallina ed al punto di fusione fu riconosciuta identica al prodotto principale. Il filtrato della seconda porzione, riscaldato a b. m. fino a completa eliminazione dell'alcool, lascia un residuo oleoso che, aggiunto di acqua e sottoposto alla distillazione in corrente di vapore, fornisce una materia peciosa incristallizzabile ed un distillato lattiginoso a reazione acida che odora fortemente di aldeide benzoica; da questo liquido, riscaldato a b. m., si separa per aggiunta di acido acetico e di fenilidrazina una sostanza che dopo una cristallizzazione dall'alcool fonde, come il benzalfenilidrazone, a 155-156°.

Per ottenere allo stato di chimica purezza il prodotto di condensazione, basta una cristallizzazione da una miscela di alcool e benzolo. nella quale la sostanza si scioglie abbastanza bene a caldo; per raffreddamento essa si separa in bellissime laminette gialle lucenti fusibili a 194-195°; questo punto di fusione rimane costante dopo una seconda cristallizzazione.

In presenza di acido fosforico la benzaldossima reagisce con l'etere benzoilacetico anche a temperatura ordinaria, e fornisce lo stesso composto fusibile a 194-195° con rendimento migliore. Pertanto nella preparazione in grande si preferì operare a freddo con una serie di bevutine da 50 cc., in ciascuna delle quali si introducevano gr. 5 di benzaldossima, gr. 4 di etere benzoilacetico e gr. 5 di acido fosforico; chiuso il recipiente con tappo di sughero, si riscaldava blandamente a b. m. fino a completa fusione dell'ossima, si rimescolava la massa e la si abbandonava a sè. Dopo alcune ore l'ossima si separava di regola nuovamente sotto forma di cristalli incolori che venivano di nuovo liquefatti

a blando calore e tale trattamento veniva ogni giorno ripetuto fino a tanto che nella massa non si osservava più separazione di cristalli incolori. Dopo alcuni giorni incominciava a separarsi una sostanza cristallina, colorata in giallo chiaro, la cui quantità andava mano mano aumentando, tanto che dopo circa tre settimane il contenuto dei recipienti che nei primi giorni si presentava come una massa oleosa densa, appariva costituito da una magma compatta di cristalli, sotto la quale si notava uno strato di materia amorfa pastosa. La completa cristallizzazione del prodotto di condensazione richiede di regola un mese di tempo; ma si ritenne opportuno lasciar passare un mese e mezzo prima di procedere alla purificazione del prodotto. A tale scopo si staccava la la massa dalle pareti della bevuta mediante spatola di vetro, si raccoglieva in unico mortaio il contenuto di tutti i recipienti, che venivano lavati con poco alcool, con cui si stemperavano i grumi fino a ridurli ad una poltiglia cristallina, densa ed uniforme, che veniva filtrata alla pompa, lavata sul filtro due volte con alcool, seccata all'aria fra carta ed in ultimo cristallizzata da un miscuglio bollente di alcool e benzolo. Dall'alcool di stemperamento e di lavaggio del prodotto grezzo si separava per lungo riposo una nuova quantità di sostanza gialla cristallina identica al prodotto principale ed altra se ne ricavava dal filtrato sottoponendolo alla distillazione in corrente di vapore, il che permetteva anche di ricuperare l'eccesso di etere benzoilacetico rimasto incombinato. A tale scopo le seconde acque madri alcooliche, molto dense, venivano aggiunte di acqua in un pallone a fondo rotondo, riscaldate in vaso aperto sul b. m. bollente fino ad eliminazione quasi completa dell'alcool e poi distillate in corrente di vapore. Indi si versava il residuo della distillazione ancora caldo in capsula e dopo il raffreddamento la sostanza solida giallo-bruna, separata dal liquido acquoso per decantazione, veniva sminuzzata in mortaio, seccata all'aria, indi trattata con un po' di alcool bollente per liberarla dalla parte resinosa. Le varie porzioni così ricuperate venivano in ultimo cristallizzate dal miscuglio di alcool e benzolo; esse fondevano alla stessa temperatura della porzione principale. Il rendimento ammontava complessivamente a circa il 50 % della benzaldossima impiegata.

Il prodotto di condensazione brucia difficilmente; le combustioni eseguite in navicella di platino diedero per il carbonio numeri che erano in media del mezzo % più bassi di quelli richiesti dalla formula dei benziliden-aminocinnamolattone; se però si brucia la sostanza mescolata ad ossido di rame in navicella di rame, si ottengono numeri perfettamente concordanti con quelli richiesti da detta formula:

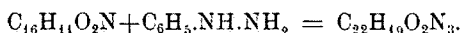
		C	H	N
trov. %	:	77,0 e 77,1 ;	4,7 e 4,7 ;	5,5 e 5,5 ;
per $C_{16}H_{11}O_2N$ calc.	:	77,1 ;	4,4 ;	5,6.

L'aminocinnamolattone è insolubile in acqua anche a caldo e si scioglie in tracce nell'etere; è pochissimo solubile a freddo nell'alcool, poco solubile a caldo; dalle soluzioni alcooliche si separa per raffreddamento rapidamente in laminette lucenti di color giallo cedrino; nel benzolo si scioglie abbastanza bene a caldo e per raffreddamento si separa in minuti cristalli gialli; il comportamento del prodotto col miscuglio di alcool e benzolo è stato già descritto; nell'acetone e nell'acido acetico glaciale la sostanza si scioglie abbastanza bene a caldo e per raffreddamento si separa in laminette gialle, lucenti; la cristallizzazione avviene lentamente nelle soluzioni acetoniche, rapidamente in quelle acetiche; nel cloroformio è solubile a freddo e si scioglie più facilmente a caldo; dalle soluzioni cloroformiche molto concentrate si separa rapidamente in minutissime scagliette.

Riscaldato a b. m. con idrato potassico all'1 %, il prodotto di condensazione si scioglie lentamente; la soluzione alcalina odora fortemente di aldeide benzoica, la cui presenza fu confermata estraendo con etere, distillando il solvente e trattando il residuo oleoso con una soluzione acquosa di acetato di fenilidrazina; si separa subito una sostanza giallognola che dopo una cristallizzazione dall'alcool fonde come il benzalfenilidrazone a 156°. Dalla soluzione alcalina, privata dell'etere mediante una rapida corrente d'aria, si separa per aggiunta di acido cloridrico diluito, una sostanza fioccosa, bianchiccia, che all'aria dapprima ingiallisce ed in seguito assume un color carnicino: questo prodotto è un miscuglio; da esso abbiamo isolato un composto solubile in acqua calda, da cui si separa per raffreddamento in cristalli aghiformi quasi bianchi, una sostanza che si scioglie bene a caldo in acido acetico glaciale e si separa per raffreddamento in minuti cristalli bianchi granulosi ed un terzo prodotto meno solubile in acido acetico, da cui cristallizza in laminette gialle che si raggrumano a 188° e fondono con leggiero sviluppo gassoso a 191-193°; lo studio di questi prodotti è in corso.

Se si sospendono gr. 2 di cinnamolattone in 40 cc. di alcool, si aggiungono alla miscela gr. 2 di fenilidrazina e si riscalda il tutto a b. m., il lattone si scioglie completamente dopo pochi minuti, mentre esso da solo è poco solubile nell'alcool anche bollente; dopo circa un quarto d'ora incomincia a separarsi una sostanza fioccosa cristallina, la cui quantità aumenta rapidamente. Questo prodotto è diverso dal benzalfenilidrazone, perchè anche a caldo si scioglie poco nell'alcool, si presenta dopo il trattamento con poco alcool bollente sotto forma di aghi setacei, morbidissimi e bianchissimi, non si colora per azione della luce e riscaldato molto lentamente in tubicino, si decompone con violento svi-

luppo di gas a 140°. Il rendimento corrisponde esattamente a quello calcolato in base all'equazione:

$$C_{16}H_{11}O_2N + C_6H_5.NH.NH_2 = C_{22}H_{19}O_2N_3.$$

Reazione in presenza di cloruro di zinco.

La miscela di gr. 2 di benzaldossima, gr. 1,6 di etere benzoil-acetico e gr. 0,05 di cloruro di zinco granuloso venne riscaldata in tubo da saggio munito di canna ascendente in un bagno di acido solforico. Verso i 60° l'ossima fuse e si ebbe un liquido perfettamente limpido, in seno al quale si notava intorno ai 110° un leggiero sviluppo gassoso, che divenne più vivo a 125-130°. Dopo novanta minuti di riscaldamento a questa temperatura, si fece raffreddare rapidamente il liquido oleoso che si trasformò subito in una densa poltiglia cristallina, bruna, che si scioglieva facilmente in alcool anche a freddo e che venne estratta con acqua calda e poi sottoposta alla distillazione in corrente di vapore per liberarla dall'eccesso di etere benzoilacetico. Dal residuo acquoso della distillazione, filtrato ancora caldo per separarlo da una materia insolubile, peciosa (gr. 0,35), cristallizzò per raffreddamento una sostanza bianca in aghi aciculari riuniti a ciuffi: essa venne purificata per ripetute cristallizzazioni dall'acqua calda, da cui si separa in laminette splendenti. L'analisi elementare diede i risultati seguenti:

trov. %: C 69,0; H 6,0; N 11,7;

per C_7H_7ON calc. : 69,4; 5,8; 11,6.

La sostanza fonde a 132,5-133,5°; è molto solubile, anche a freddo, in alcool ed in acetone; nel benzolo si scioglie poco a freddo, più facilmente a caldo e per raffreddamento si separa dapprima sotto forma di una massa di aspetto gelatinoso che lentamente si trasforma in una magma di aghi sottili; la sostanza è poco solubile anche a caldo in etere, insolubile in ligroina, solubile a caldo in cloroformio, da cui si separa per raffreddamento in minutissimi cristalli; a blando calore essa si scioglie nell'idrato potassico diluito; dalla soluzione alcalina l'etere estrae un prodotto che presenta gli stessi caratteri del composto primitivo, ma che fonde a 130°. Il rendimento in prodotto cristallizzato una volta dall'acqua ammonta in media al 50 % della quantità di benzaldossima impiegata.

La stessa sostanza si forma quando si fa agire il cloruro di zinco sulla sola benzaldossima. La miscela (gr. 2 di ossima e gr. 0,05 di clo-

ruro) venne riscaldata per un'ora e mezza a 125-130°, avendo cura di rimescolare la massa con filo di rame ad anello senza interrompere il riscaldamento. Fatto raffreddare lentamente il liquido di color giallo-arancio, si formò dopo alcune ore al fondo della provetta un ciuffetto di sostanza cristallina. Intuendo che la reazione non era ancora completa, si aggiunsero alla massa altri dieci centigrammi di cloruro di zinco e si riscaldò nuovamente a 125-130° per altre due ore. Col raffreddamento il liquido, da cui emanava forte odore di aldeide benzoica, si trasformò in una densa poltiglia cristallina, che dopo parecchie ore di riposo venne riscaldata a b. m. con acqua, in cui in massima parte si sciolse. Dalla soluzione filtrata si separò per raffreddamento circa un grammo di sostanza in aghi appiattiti, incolori, che fondevano, come il prodotto ottenuto in presenza di etere benzoilacetico, a 132,5-133,5°.

Il residuo insolubile in acqua calda fu trattato a b. m. con alcool, in cui si sciolse quasi completamente, separandosi poi per raffreddamento in cristalli aghiformi fusibili a 226-227°. Le tracce di sostanza rimaste indisciolte nell'alcool bollente, bruciate su lamina di platino, lasciavano un residuo giallo a caldo e bianco a freddo.

Ci proponiamo di istituire nuove esperienze allo scopo di chiarire la costituzione del prodotto principale fusibile a 132,5-133,5°.

Catania. — Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università. Febbraio 1928.

MINUNNI Gaetano. — L'ipotesi stereochimica di Hantzsch e Werner di fronte ai fatti sperimentali e la costituzione delle ossime isomere.

I risultati delle recenti ricerche sulle aldossime e sulle chetossime hanno rimesso in discussione l'importantissimo problema della isomeria e della costituzione chimica di queste sostanze, problema che già da un pezzo veniva erroneamente considerato dalla grande maggioranza dei chimici come definitivamente risolto in base all'ipotesi stereochimica di Hantzsch e Werner.

Dell'argomento si sono occupati nell'ultimo decennio, insieme ai rispettivi collaboratori, specialmente E. Beckmann, K. v. Auwers e J. Meisenheimer in Germania, O. L. Brady e F. W. Atack in Inghilterra e

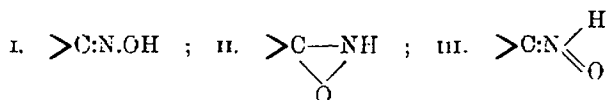
G. Ponzio in Italia. Dalle ricerche dei chimici tedeschi sono stati messi in luce fatti [1] che non parlano in favore delle formole geometriche che parecchi anni or sono Hantzsch e Werner, per ragioni ritenute allora validissime ed inoppugnabili, assegnarono alle aldossime ed alle chetossime isomere. Ciò malgrado nessuno dei tre sullodati studiosi credette di dovere abbandonare l'ipotesi stereochimica. Con grande meraviglia di coloro, cui la chimica delle ossime è familiare, essi preferirono invece invertire addirittura le configurazioni di tutte le ossime isomere, credendo di potere in tal modo conciliare detta ipotesi coi nuovi fatti. E pertanto alle β-aldossime vennero assegnate le formole geometriche che gli autori dell'ipotesi stereochimica avevano proclamato competere in modo indiscutibile alle α-aldossime ed a queste si attribuirono le configurazioni ritenute un tempo rigorosamente dimostrate per i β-isomeri; sconvolte vennero anche le configurazioni delle monossime e delle diossime degli α-dichetoni.

Ma se le configurazioni così invertite si accordavano, secondo il parere dei proponenti, coi nuovi fatti da essi osservati, una contradizione stridente sorgeva fra dette configurazioni e parecchie altre importanti proprietà dei composti ossimidici da lungo tempo conosciute. Venne così a crearsi una situazione invero molto imbarazzante, per uscir dalla quale Beckmann e Meisenheimer non esitarono a svalutare completamente concetti teorici e fatti sperimentali che Hantzsch e Werner hanno sempre considerato come le colonne maestre della loro ipotesi stereochimica, i cui seguaci però non sono tutti d'accordo sulla inversione delle configurazioni. Infatti O. L. Brady che insieme ai suoi collaboratori si occupa da qualche tempo attivamente delle ossime isomere, respinge in un recente lavoro [2] sulle costanti di dissociazione di talune aldossime isomere le conclusioni di Meisenheimer e di Beckmann relative alle configurazioni da assegnarsi a detti corpi e, basandosi sui risultati delle sue determinazioni e su altre proprietà fisiche delle ossime, afferma che alle aldossime competono invece le antiche formole geometriche proposte da Hantzsch e Werner!

Ma l'esame obbiettivo della questione conduce in realtà alla conclusione, che i sullodati studiosi con gli sforzi da essi fatti per mante-

[1] Ragioni di brevità non mi consentono di esporre e di discutere dettagliatamente i risultati, di cui si fa cenno in questa Nota e pertanto rimando il lettore alle memorie originali. Cfr. *Meisenheimer* e collaboratori, Ber., 54, 3206 (1921); 57, 276, 282 e 289 (1924); Ann., 444, 94; 446, 205 (1925). — *Beckmann, Liesche* e *Correns*, Ber., 56, 341 (1923). v. *Auwers* e collaboratori, Ber., 57, 446 e 800 (1924). [2] J. Chem. Soc., 1926, 1918.

tenere ad ogni costo in vita l'ipotesi stereochimica hanno soltanto conseguito il risultato di screditarla completamente. Questo è anche il parere di G. Ponzio ([3]), il quale da taluni fatti messi in luce dai suoi numerosi lavori sulle diossime pubblicati in questa Gazzetta è stato indotto a schierarsi contro l'ipotesi di Hantzsch e Werner ([4]), come già precedentemente aveva fatto F. W. Atack ([5]), che tentò di spiegare le isomerie delle ossime e talune loro proprietà mediante la diversa struttura del gruppo ossimidico, che in talune forme isomere sarebbe costituito secondo lo schema I, in altre secondo lo schema II. Atack ammette inoltre un terzo aggruppamento nitronico (III), che sarebbe però

I. >C:N.OH ; II. >C—NH (con O a ponte fra C e N) ; III. >C:N(H)(O)

instabile, mentre le ossime costituite secondo gli schemi I e II sarebbero stabili anche allo stato libero. Un'ipotesi analoga era stata già emessa precedentemente da Beck e Hase ([6]). Ora è noto agli studiosi che conoscono la storia delle ossime, che le formole isossimmidiche corrispondenti allo schema II furono prese in considerazione sin da quando vennero scoperti i primi casi di isomeria e che esse furono subito scartate, perchè i fatti osservati dimostrarono concordemente che in tutte le ossime isomere derivanti dalle aldeidi e dai chetoni della serie aromatica esiste l'aggruppamento >N.OH, che chiameremo *gruppo ossimmidico normale.* Per le aldossime aromatiche la presenza di detto gruppo nelle due serie di isomeri è stata confermata dalle recentissime ricerche di O. L. Brady e L. Klein ([7]) sulla eterificazione delle aldossime; anche questi chimici sono riusciti a dimostrare che tanto le α-aldossime, quanto le β-aldossime sono in grado di fornire O-eteri cristallizzati monomolecolari, cioè composti contenenti il gruppo =N.OR. Anche i risultati delle ricerche di v. Auwers ed Ottens ([8]) sul comportamento spettrochimico di talune aldossime e chetossime parlano in favore dell'esistenza del gruppo ossimmidico normale negli isomeri α e β. Tutto ciò dimostra con evidenza che, *salvo eventuali casi speciali,* l'isomeria delle ossime non è dovuta alla diversa struttura del gruppo ossimmidico. Come più avanti si vedrà, è però possibile, contrariamente alle affermazioni di Brady e Klein e di v.

([3]) Questa Gazzetta, 53, 313 (1923). ([4]) Mi riservo di esaminare il problema dell'isomeria delle diossime studiate da *Ponzio* e dai suoi collaboratori dopo che egli avrà definitivamente precisato il suo pensiero in merito alla loro costituzione chimica. ([5]) J. Chem. Soc. 119, 1175 (1921). ([6]) Ann., 355, 29 (1907). ([7]) J. Chem. Soc., 1927, 874. ([8]) Ber., 57, 446 (1924).

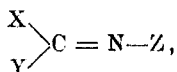
Auwers, spiegare l'esistenza di ossime isomere e di O-eteri isomeri contenenti rispettivamente il gruppo >N.OH ed il gruppo >N.OR anche senza ricorrere a formole geometriche.

Dopo questa rapidissima rassegna dei recenti lavori sulle ossime sia consentito a chi scrive di ricordare che sin da quando vennero scoperti i primi casi di isomeria nel gruppo dei derivati dell'idrossilammina, egli si occupò attivamente del problema della loro costituzione chimica in pubblicazioni d'indole teorica e con lavori sperimentali, alcuni dei quali dimostrarono in modo decisivo l'erroneità dell'ipotesi di Hantzsch e Werner. E poichè di tali lavori non ha tenuto conto la grande maggioranza degli sperimentatori e degli autori di trattati o compendi di chimica organica, è opportuno, nel momento attuale, richiamare nuovamente sopra di essi l'attenzione degli studiosi.

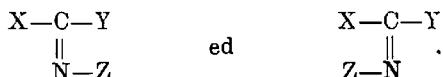
In una Memoria inviata alla Direzione di questa Gazzetta nel settembre del 1890 — alcuni mesi dopo il compimento degli studi universitari — feci *per la prima volta* rilevare [9] che contrariamente a quanto ammettevano Victor Meyer ed Arturo Hantzsch, non era necessario ricorrere a concetti stereochimici per interpetrare le isomerie delle ossime; e sulla base della teoria di Kekulè e di Couper sul concatenamento degli atomi svolsi una nuova ipotesi che permetteva di spiegare con formole di struttura plausibili tutti i casi di isomeria allora conosciuti nel gruppo delle ossime. In successive Note [10] dimostrai volta per volta che prive di fondamento erano tutte le obbiezioni sollevate da Victor Meyer e da Hantzsch contro le formole di struttura che in base alla nuova ipotesi avevo assegnato alle ossime isomere e dopo breve tempo le mie ricerche sperimentali misero in luce fatti nuovi d'importanza fondamentale, coi quali l'ipotesi stereochimica di Hantzsch e Werner, la sola rimasta in campo dopo l'abbandono di quella di V. Meyer e K. v. Auwers, venne a trovarsi in contradizione stridente. Questi fatti riguardano la

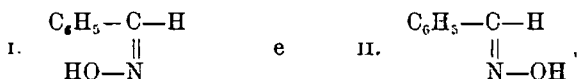
Trasformazione delle α-aldossime in nitrili.

Come è noto, tutte le sostanze azotate costituite secondo la formula:

$$\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>C = N-Z,$$

([9]) Questa Gazzetta, **21**, I, 113 (1891). ([10]) Questa Gazzetta, **21**, II, 192 (1891); **22**, 191 e 431 (1892); **23**, 244 (1893).

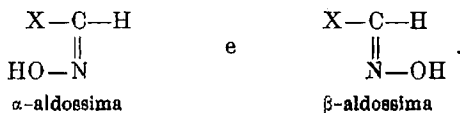
in cui i gruppi X ed Y non sono identici fra di loro, possono esistere, secondo l'ipotesi di Hantzsch e Werner, in due configurazioni espresse dagli schemi abbreviati:

```
X—C—Y              X—C—Y
  ||        ed         ||  .
  N—Z              Z—N
```

Ora è chiaro, che quando Z è capace di combinarsi con uno dei due radicali X e Y, tale reazione intramolecolare si può verificare soltanto, quando la posizione geometrica di Z corrisponde a quella dell'altro gruppo, insieme al quale si deve eliminare per sdoppiamento. Per le aldossime la reazione intramolecolare caratteristica è la trasformazione in nitrili per eliminazione di acqua, che si forma per unione dell'ossidrile del gruppo ossimidico con l'idrogeno metinico. Delle due configurazioni:

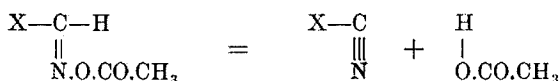
```
     C6H5—C—H                 C6H5—C—H
I.        ||       e    II.        ||    ,
      HO—N                         N—OH
```

con cui l'ipotesi di Hantzsch e Werner spiega per esempio l'isomeria delle benzaldossime, soltanto la II permette la scissione dell'acqua. Un composto, la cui configurazione corrisponde allo schema I, non può, secondo detta ipotesi, subire la trasformazione in nitrile. Ed Hantzsch, avendo osservato che i derivati acetilici delle β-aldossime, a differenza di quelli delle α-ossime, si sdoppiano in acido acetico e nitrile per azione dei carbonati alcalini, considerò questo fatto come una prova diretta, assoluta dell'esattezza della sua ipotesi stereochimica, e si servì di esso anche come base per la determinazione della configurazione delle aldossime isomere.

Nel lavoro ([11]) che ha per titolo: « *Determinazione della configurazione delle ossime stereoisomere* » Hantzsch scrive quanto segue:

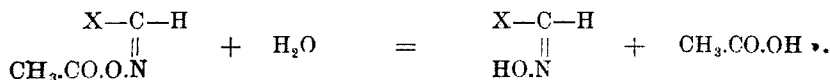
« Le β-aldossime già a temperatura ordinaria ed in modo complete« tamente netto forniscono nitrili in quelle stesse condizioni di espe« rienza, in cui dalle α-aldossime isomere non si forma nemmeno traccia « di nitrile, il che io considero come la prova dell'esattezza delle note « formole geometriche assegnate da Werner e da me alle aldossime:

```
  X—C—H              X—C—H
     ||       e         ||     .
  HO—N                  N—OH
 α-aldossima        β-aldossima
```

([11]) Ber., 24, 19 (1891).

« Questa dimostrazione ha naturalmente lo stesso valore di tutte le « deduzioni fatte in base a reazioni chimiche sulla disposizione degli « atomi nello spazio; la formazione del nitrile dalle β-ossime corrisponde « in questo senso alla formazione dell'anidride dagli acidi bicarbonici « maleinoidi; anzi la prima reazione ha un valore maggiore, dappoichè « si verifica talvolta già a 0° o per lo meno a temperatura ordinaria. « Per semplificare si è ammesso che le β-aldossime siano in grado di « trasformarsi direttamente in nitrili, ma in realtà ciò non si verifica. « Le β-ossime libere o sono per se stesse stabili — cristallizzano per « esempio molto bene dall'ammoniaca bollente, il che prova che la loro « instabilità è soltanto relativa — oppure si trasformano negli α-isomeri. « L'importante reazione sopra menzionata vale però senza eccezione per « i *derivati acilici delle β-ossime* ed in modo particolare per i loro *de-* « *rivati acetilici*. Quelle stesse β-acetilossime, che per azione dell'idrato « sodico o dell'ammoniaca rigenerano le β-ossime, da cui derivano, si « scindono invece coi carbonati alcalini in soluzione acquosa nettamente « in acido acetico e nitrili secondo lo schema:

$$\begin{array}{c} X-C-H \\ \| \\ N.O.CO.CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} X-C \\ ||| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ O.CO.CH_3 \end{array}$$

« e la scissione ha luogo lentamente già a temperatura ordinaria, molto « rapidamente a blando calore.

« Le α-acetilossime isomere sono al contrario molto più stabili; nelle « identiche condizioni non danno nitrili, ma si trasformano coi carbo- « nati alcalini nelle α aldossime sebbene alquanto più lentamente che « cogli alcali liberi:

$$\begin{array}{r} X-C-H \\ \| \\ CH_3.CO.O.N \end{array} + H_2O = \begin{array}{r} X-C-H \\ \| \\ HO.N \end{array} + CH_3.CO.OH$$ ».

L'ipotesi stereochimica non ammette dunque che le α-aldossime ed i loro derivati acilici possano scindersi rispettivamente in nitrile ed acqua oppure in nitrile ed acido organico; e questa impossibilità fu a suo tempo affermata in modo esplicito da Hantzsch e Werner, i quali nel loro primo lavoro ([12]) sulla stereochimica delle sostanze azotate scrissero testualmente che « *soltanto quando l'idrogeno e l'ossidrile si trovano*

([12]) Ber., **23**, 25-26 (1890).

in posizione corrispondente è possibile lo sdoppiamento dell'acqua e la trasformazione dell'ossima in nitrile ».

Ne consegue che per confutare l'ipotesi stereochimica basta dimostrare che anche le α-aldossime, oppure i loro derivati acilici, sono in grado di fornire nitrili ed in condizioni di esperienza tali da escludere *in modo assoluto* la possibilità che lo sdoppiamento dell' acqua o dell'acido organico venga preceduto da una isomerizzazione cioè dalla trasformazione dell'α-ossima o dei suoi derivati acilici in composti della serie β. Tale dimostrazione fu da me data parecchi anni or sono sperimentalmente, effettuando la scissione dei derivati acilici delle α-ossime a temperatura ordinaria con *acido cloridrico gassoso.* Questo reagente è particolarmente indicato per provare la capacità delle α-ossime di scindersi *direttamente* in acqua e nitrile, dappoichè mentre esso trasforma le α-aldossime libere negli isomeri della serie β — e su questa proprietà si basa appunto il metodo di preparazione delle β-aldossime — provoca ([13]) invece a temperatura ordinaria e con estrema facilità la trasformazione dei derivati acilici delle β-ossime in quelli delle α-aldossime. Cosi, trattando la β-benzaldossima con cloruro di acetile o con cloruro di benzoile, si ottengono i corrispondenti derivati acilici dell'α-benzaldossima; trattando con acido cloridrico gassoso l'acetil-β-benzaldossima già formata (ottenuta con anidride acetica), avviene istantaneamente la trasformazione in acetil-α-benzaldossima. Pertanto, se mediante il detto reagente si riesce a scindere a temperatura ordinaria i derivati acilici delle α-ossime in nitrile ed acido organico, è esclusa in modo assoluto la possibilità che la scissione venga preceduta dalla isomerizzazione; il nitrile in queste condizioni deve per necessità formarsi direttamente dalle α-acilaldossime. Ciò premesso, espongo succintamente i risultati delle mie esperienze ([14]).

Sdoppiamento dell'α-acetil-benzaldossima.

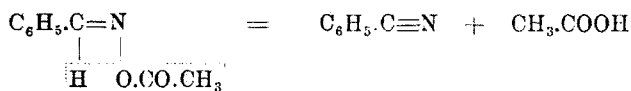
Aggiungendo alla soluzione dell'α-benzaldossima (1 mol.) in etere assoluto la soluzione eterea di cloruro di acetile (1 mol.), si separa subito, anche quando si opera con liquidi raffreddati sotto 0°, il cloridrato della β-benzaldossima, perchè l'α-ossima in parte si trasforma nel suo derivato acetilico ed in parte si isomerizza per azione dell'acido cloridrico che si genera nell'acilizzazione.

([13]) *Hantzsch,* Ber., **24**, 14-21 e 36-39 (1891). ([14]) Questa Gazzetta, **22**, II, 174 e 191 (1892).

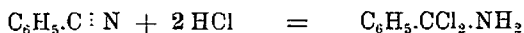
Lasciando il tutto in vaso chiuso nel miscuglio frigorifero, il cloridrato della β-ossima lentamente si scioglie, trasformandosi nell'α-acetil-benzaldossima. Completatasi, dopo parecchie ore, questa trasformazione, il palloncino viene tolto dal miscuglio frigorifero e lasciato per alcuni giorni a temperatura ordinaria. Svaporato l'etere per mezzo di una corrente di aria secca, si ottiene un residuo oleoso che è costituito da benzonitrile inquinato da piccole quantità di α-benzaldossima inalterata, come si potè constatare mediante opportuni saggi descritti nella memoria originale. Nelle suaccennate condizioni la trasformazione dell'acetil-α-benzaldossima in benzonitrile si effettua per azione dello stesso acido cloridrico che si genera nella reazione fra α-ossima e cloruro di acetile, ma in queste condizioni la reazione, come abbiamo visto, non è completa. Se però si opera in presenza di un eccesso di acido cloridrico, l'α-acetilossima si sdoppia totalmente in acido acetico e nitrile. In questa seconda esperienza si operò nel seguente modo: si mescolarono in bevuta le soluzioni in etere secco di α-benzaldossima e di cloruro di acetile previamente raffreddate con ghiaccio e sale; scomparso completamente il cloridrato di β-benzaldossima, si saturò la soluzione eterea dell'α-acetil-benzaldossima con acido cloridrico gassoso secco a circa —10°, escludendo l'umidità ed operando in tubo di vetro che venne poi chiuso alla lampada e lasciato a sè a temperatura ordinaria. Dopo parecchi giorni si aspirò attraverso la soluzione eterea una corrente di aria secca per eliminare il solvente e si ebbe come residuo una sostanza cristallina costituita dal prodotto di addizione dell'acido cloridrico al benzonitrile formatosi nella scissione dell'α-acetilderivato. Tale sostanza è analoga a quella che C. Engler [15] ottenne dal benzonitrile ed acido bromidrico e che per azione dell'acqua fornisce gli stessi corpi che io isolai dal prodotto della scissione dopo il trattamento con ammoniaca, cioè benzammide (prodotto principale), benzonitrile ed acido benzoico.

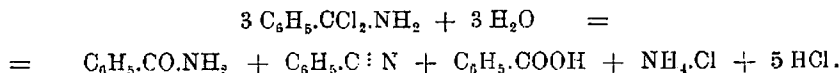
Pertanto, operando nel modo suindicato, si verificano le seguenti reazioni:

I. – Scissione completa dell'α-acetilbenzaldossima in benzonitrile ed acido acetico:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}N \\ \quad\;\; | \quad\; | \\ \quad\;\; H \quad O.CO.CH_3 \end{array} = C_6H_5.C{\equiv}N + CH_3.COOH$$

[15] **Ann.**, **149**, 307 (1869).

II. - Addizione di acido cloridrico al benzonitrile:

$$C_6H_5.C \vdots N + 2\,HCl \quad = \quad C_6H_5.CCl_2.NH_2$$

III. - Decomposizione del prodotto di addizione in benzammide, benzonitrile ed acido benzoico:

$$3\,C_6H_5.CCl_2.NH_2 + 3\,H_2O \quad =$$
$$= \quad C_6H_5.CO.NH_2 + C_6H_5.C \vdots N + C_6H_5.COOH + NH_4.Cl + 5\,HCl.$$

Con altrettanta facilità si verifica lo

Sdoppiamento dei derivati benzoilici delle α-aldossime

in nitrile ed acido benzoico sotto l'azione dell'acido cloridrico gassoso secco a temperatura ordinaria.

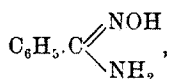
Anche quando si mescolano le soluzioni di α-benzaldossima e di cloruro di benzoile in etere anidro, si separa subito abbondantemente il cloridrato della β-ossima, perchè l'α-ossima in parte si trasforma nel suo derivato benzoilico ed in parte si isomerizza per azione dell'acido cloridrico gassoso che si genera. In una seconda fase il cloruro di benzoile rimasto inalterato agisce con sviluppo di acido cloridrico sul cloridrato della β-ossima, che si acilizza e si isomerizza trasformandosi alla sua volta in α-benzoil-benzaldossima. Questo composto, anch'esso poco solubile nell'etere, si separa dopo alcune ore in cristalli aghiformi bianchissimi, che, filtrati e lavati con etere, fondono esattamente a 101-102°, punto di fusione che rimane costante anche dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool.

Se il derivato benzoilico dell'α-benzaldossima viene lasciato in vaso chiuso a temperatura ordinaria in seno all'etere originario, dal quale si separa ed a contatto dell'acido cloridrico svoltosi nella reazione fra il cloruro di benzoile e l'ossima, esso va mano mano sciogliendosi fino a scomparire completamente dopo otto o dieci giorni. Dalla soluzione eterea, se sufficientemente concentrata, si separa dopo altri due o tre giorni acido benzoico in larghe lamine trasparenti, le quali fondono a 118-120°, perchè inquinate di benzonitrile, che si riconosce facilmente al suo odore caratteristico e che naturalmente rimane sciolto nell'etere. Separati e purificati i due prodotti di sdoppiamento della benzoil-α-ben-

zaldossima, si identificò l'acido benzoico mediante il punto di fusione (121,5°) ed il benzonitrile per mezzo dell'odore, del punto di ebullizzione (190-191°) e dell'analisi elementare.

In una seconda esperienza si partì dalla benzoil-α-benzaldossima pura fusibile esattamente a 101-102°. Gr. 6 di sostanza furono sciolti a temperatura ordinaria nella quantità necessaria di etere anidro e nella soluzione, raffreddata con sale e neve, si fece gorgogliare una corrente piuttosto rapida di acido cloridrico gassoso ben secco, impedendo all'umidità di penetrare nel matraccio. Il derivato benzoilico, che per effetto del raffreddamento si era in grandissima parte separato, incominciò a ridisciogliersi lentamente nell'etere mantenuto sempre nel miscuglio frigorifero. Dopo circa due ore si ebbe di nuovo soluzione completa e non appena l'acido cloridrico incominciò a passare inassorbito, si tolse il matraccio dal miscuglio frigorifero e lo si lasciò per qualche giorno a temperatura ordinaria, tenendolo sempre in comunicazione con una boccia Drechsel contenente acido solforico concentrato; questa disposizione permetteva l'uscita all'eccesso di acido cloridrico e nello stesso tempo impediva all'umidità di penetrare nel matraccino contenente la soluzione eterea. Anche in queste condizioni avviene lo sdoppiamento completo della benzoil-α-benzaldossima in acido benzoico e benzonitrile; infatti si ebbero gr. 3 di acido secco invece di gr. 3,25, quantità calcolata per 6 gr. di benzoilderivato.

Il benzonitrile fu riconosciuto alle sue proprietà ed identificato anche mediante la trasformazione in benzenil-amidossima:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow NH_2\end{matrix},$$

del cui cloridrato si fece l'analisi completa.

Le ricerche eseguite sui derivati acilici dell'α-benzaldossima furono estese [16] ai derivati benzoilici di parecchie altre α-aldossime acicliche, isocicliche ed eterocicliche, operando sempre a temperatura ordinaria nel modo suindicato. Tutte le benzoil-α-aldossime studiate fornirono il corrispondente nitrile, come si rileva dalla seguente tabella:

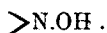
[16] *Minunni* e *Vassallo*, questa Gazz., **26**, I, 456 (1896).

I.	$C_3H_7.CH:N.O.CO.C_6H_5$ Benzoil-propilaldossima. Oleosa.	$\rightarrow$	$C_3H_7.C \vdots N$ Propionitrile. P. di e. 97-98°.
II.	$C_6H_5.CH:N.O.CO.C_6H_5$ Benzoil-α-benzaldossima. P. di f. 101-102°.	$\rightarrow$	$C_6H_5.C \vdots N$ Benzonitrile. P. di e. 190-191°.
III.	$NO_2.C_6H_4.CH:N.O.CO.C_6H_5$ Benzoil-α-m-nitrobenzaldossima. P. di f. 161°.	$\rightarrow$	$NO_2.C_6H_4.C \vdots N$ m-Nitrobenzonitrile. P. di f. 117°.
IV.	$HO.C_6H_4.CH:N.O.CO.C_6H_5$ Benzoil-α-salicilaldossima. P. di f. 114,5-115°.	$\rightarrow$	$HO.C_6H_4.C \vdots N$ Salicilonitrile P. di f. 97-98°.
V.	$CH_3O.C_6H_4.CH:N.O.CO.C_6H_5$ Benzoil-α-anisaldossima. P. di f. 109-110°.	$\rightarrow$	$CH_3O.C_6H_4.C \vdots N$ Anisnitrile. P. di f. 59-60°.
VI.	$C_3H_7.C_6H_4.CH:N.O.CO.C_6H_5$ Benzoil-α-cuminaldossima. P. di f. 125-126°.	$\rightarrow$	$C_3H_7.C_6H_4.C \vdots N$ Cumonitrile. P. di e. 239-241°.
VII.	$C_4H_3O.CH:N.O.CO.C_6H_5$ Benzoil-α-furfuraldossima. P. di f. 138-138,5°.	$\rightarrow$	$C_4H_3O.C \vdots N$ Furfuronitrile. P. di e. 145°.

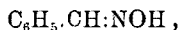
Pertanto lo sdoppiamento in acido organico e nitrile costituisce una proprietà generale dei derivati acilici delle α-aldossime e dimostra in modo chiaro, preciso, inconfutabile ed inequivocabile che l'ipotesi di Hantzsch e Werner è nei suoi principi fondamentali e nei suoi postulati in contradizione stridente coi fatti sperimentali e che errate sono per conseguenza tutte le speculazioni teoriche, tutte le deduzioni, che su detta ipotesi si basano.

Alle identiche conclusioni pervenni sin da quando resi di pubblica ragione i risultati suesposti; ad esse nessuna obbiezione fu mai mossa nè da V. Meyer, nè da Hantzsch che pur avevano fatto precedentemente reiterati, ma sempre vani sforzi per confutare la mia ipotesi strutturistica. E se le concezioni stereochimiche hanno potuto per così lungo tempo tenere il campo nella chimica dei composti organici azotati e se in quasi tutti i trattati ed i compendi di chimica organica si legge ancora oggi che le α-aldossime, in conformità di quanto prevede l'ipotesi

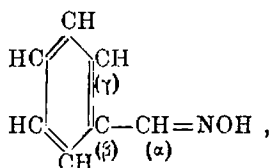
stereochimica, non sono in grado di trasformarsi direttamente in nitrili, ciò è indubbiamente dovuto al fatto che la grande maggioranza degli studiosi ha sempre ignorato i risultati da me conseguiti e sopraricordati. Erroneamente si è inoltre creduto finora che per le ossime isomere fosse stata dimostrata l'identità di struttura e che per spiegare la loro esistenza si dovesse per conseguenza ricorrere necessariamente a concetti stereochimici. Sta invece il fatto che i lavori, in base ai quali i sostenitori delle ipotesi stereochimiche proclamarono a suo tempo la identica struttura delle ossime isomere, in realtà dimostrano puramente e semplicemente che in esse esiste lo stesso gruppo ossimidico normale :

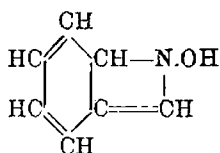
$$>N.OH\,.$$

Non si pensava che a causa di trasposizioni molecolari che in chimica organica s'incontrano ad ogni pie' sospinto — e chi scrive ne ha osservato talune veramente sorprendenti nel gruppo dei prodotti di ossidazione degli idrazoni ([17]) — poteva l'aggruppamento degli atomi subire una modificazione in qualche altro punto della molecola, sia al momento dell'ossimazione dell'oxocomposto, sia nell'azione degli agenti fisici o chimici sull'ossima già formata, dando così origine ai noti casi di isomeria. Fu precisamente questa idea semplice, logica e fondatissima che costituì il punto di partenza per la elaborazione di quella ipotesi strutturistica, in base alla quale fu possibilè spiegare in modo plausibile le isomerie delle ossime senza menomamente abbandonare il terreno solidissimo dell'antica teoria sul concatenamento degli atomi. E poichè gli innumerevoli casi d'isomeria osservati posteriormente nel gruppo delle ossime in sette lustri d'intenso lavoro sperimentale rientrano quasi tutti nel campo dei fenomeni previsti e spiegati dall'ipotesi strutturistica, questa è ancora oggi degna di essere segnalata all'attenzione degli studiosi.

Il suo principio fondamentale è molto semplice e può essere esposto in poche parole. Consideriamo a tale scopo le isomerie delle aldossime aromatiche, che esistono, come è noto, in due forme ; le α-ossime sono i prodotti diretti della reazione fra l'idrossilammina e le aldeidi, i β-derivati si formano dagli isomeri α sotto l'influenza di agenti chimici di varia natura. Così, per es., l'α-benzaldossima trattata in determinate condizioni con acido solforico o con acido cloridrico gassoso, si trasforma nell'isomero β. Ora, essendo l'α-benzaldossima costituita secondo la formula

$$C_6H_5.CH{:}NOH\,,$$

([17]) Questa Gazzetta, **57**, 505 e 526 (1927).

corrispondente allo schema

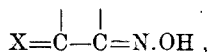
```
        CH
    HC//  \CH
    |      ||(γ)
    HC\\  /C—CH=NOH ,
        CH(β)  (α)
```

si può ammettere che sotto l'influenza degli agenti fisici o chimici che provocano la trasposizione molecolare dell'α-ossima, si sciolgano due doppi legami e precisamente quello fra l'atomo di azoto e l'atomo di carbonio α e l'altro che lega gli atomi di carbonio β e γ del nucleo isociclico; avverrà allora che fra gli atomi di carbonio α e β, che prima erano legati per semplice legame, si stabilirà un legame doppio e le due valenze rimaste libere rispettivamente all'atomo di azoto ed all'atomo di carbonio γ si salderanno fra di loro. Si genera in tal modo un composto isomero che ha una costituzione differente rappresentata dallo schema:

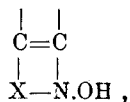
```
        CH
    HC//  \CH—N.OH
    |      |    |
    HC\\  /C====CH
        CH
```

Analogamente a quanto si è fatto per altre trasposizioni molecolari, si può ammettere anche nella isomerizzazione delle ossime la formazione di prodotti intermedi poco stabili.

Per gli ulteriori svolgimenti e per le applicazioni dell'ipotesi alle isomerie delle ossime dei monochetoni e dei dichetoni aromatici rimando gli studiosi, che in modo particolare si interessano del problema, alla mia prima Memoria [18] sui composti ossimmidici, nella quale l'ipotesi fu svolta con gli opportuni dettagli; le obbiezioni che contro di essa vennero a suo tempo sollevate dai capiscuola della stereochimica dell'azoto, furono da me confutate volta per volta in successive pubblicazioni che videro, anch'esse, la luce in questa Gazzetta [19].

(18) Questa Gazzetta, **21**, I, 113 (1891). (19) L'elenco completo dei lavori sui derivati idrossilamminici degli oxocomposti, pubblicati da me ed eseguiti in parte insieme ai miei collaboratori *Caberti L.*, *Carta-Satta C.*, *Ciusa R.*, *Corselli G.*, *Ortoleva G.* e *Vassallo D.*, è il seguente: questa Gazzetta, **21**, I, 113 e 136; II, 192 (1891); **22**, II, 139, 149, 164, 174, 183, 191, 431 (1892); **23**, II, 244 (1893); **26**, I, 456 (1896); **27**, II, 263 (1897); **29**, II, 387, 404, 452 (1899); **34**, II, 373 (1904). Rend. Accad. Lincei [5] **14**, II, 420 e 518 (1905).

Ad evitare il ripetersi di un equivoco, in cui caddero sul principio i fautori delle ipotesi stereochimiche, è opportuno fare qui oggi nuovamente rilevare che la mia ipotesi non è soltanto in grado di spiegare le isomerie delle ossime degli oxocomposti aromatici, le sole conosciute quando fu per la prima volta enunciata, ma abbraccia le isomerie di tutti i composti ossimidici aciclici, isociclici ed eterociclici contenenti l'aggruppamento atomico:

$$X{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}N.OH\ ,$$

in cui X può rappresentare o un secondo atomo di carbonio (che nelle ossime aromatiche fa parte del nucleo isociclico) o un atomo di ossigeno oppure un secondo gruppo ossimidico = N.OH. Secondo il principio fondamentale dell'ipotesi la formazione degli isomeri è dovuta ad una trasposizione molecolare, in seguito alla quale la catena suindicata si trasforma nel nucleo:

$$\begin{array}{c} |\quad\ | \\ C{=}C \\ |\quad\ | \\ X{-}N.OH \end{array}\ ,$$

in cui, come si vede, il gruppo funzionale caratteristico delle ossime conserva intatta la sua struttura in perfetta concordanza coi fatti sperimentali.

Per quanto riguarda i casi d'isomeria osservati dopo la pubblicazione dei miei lavori merita di essere rilevato quello delle diossime del p-metossibenzile, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_4.OCH_3$.

In una Memoria pubblicata tre anni or sono J. Meisenheimer, H. Lange e W. Lamparter ([20]) descrissero quattro diossime isomere del detto dichetone, tre delle quali, indicate con le lettere α γ e δ, furono ottenute per ossimazione ulteriore delle monossime, la quarta, indicata con la lettera β, si genera dall'α-diossima per trasposizione molecolare. I quattro isomeri sono composti ben definiti che fondono nettamente ed a temperature così diverse da non lasciare dubbio alcuno sulla loro diversità; infatti l'α-diossima fonde a 206 207°, la β-diossima a 176°, la γ-diossima a 89-91° e la δ-diossima a 114-115°. I risultati conseguiti dai sullodati chimici furono considerati come una conferma dell'ipotesi di Hantzsch e Werner, perchè questa prevede l'esistenza di quattro diossime dalla formola R.C(:NOH).C(:NOH).R'.

Ma in realtà del p-metossibenzile si conoscono oggi non quattro, ma cinque diossime isomere, perchè a quelle descritte da Meisenheimer,

([20]) **Ann., 444, 94 (1925).**

Lange e Lamparter si deve aggiungere la diossima fusibile a 223° ottenuta precedentemente da Ponzio ([21]) per azione del cloruro di p-metossifenildiazonio, $CH_3O.C_6H_4.N_2.Cl$, sulla β-fenilgliossima, $C_6H_5.C(:NOH)\cdot C(:NOH).H$, e da lui chiamata β-fenilanisilgliossima. Pertanto il lavoro di Meisenheimer e collaboratori, contrariamente a quanto è stato ammesso dai seguaci della stereochimica dell'azoto, costituisce una nuova dimostrazione sperimentale dell'erroneità dell'ipotesi di Hantzsch e Werner e parla invece in modo evidente in favore della mia ipotesi, la quale prevede appunto l'esistenza di cinque diossime isomere del p-metossibenzile, come si rileva dagli schemi seguenti:

I. Diossima normale del p-metossibenzile.

```
  CH       OH    OH        CH
HC  CH     |     |       HC  C.O.CH3
           N     N
           ||    ||
HC  C------C-----C-------C   CH
  CH                       CH
```

II. α-Isodiossima.

```
  CH       OH    OH        CH
HC  CH-----N     N       HC  C.O.CH3
           |     ||
HC  C======C-----C-------C   CH
  CH                       CH
```

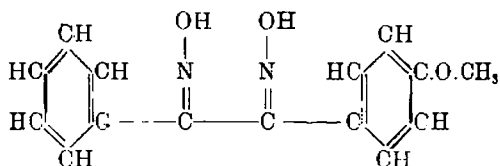
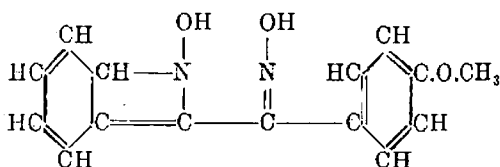
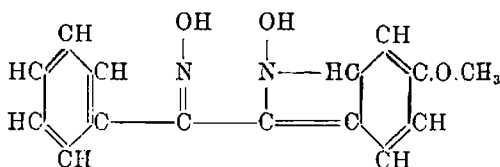
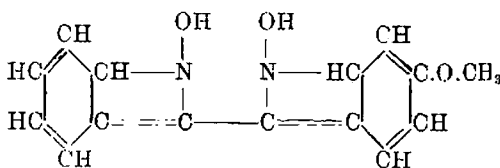
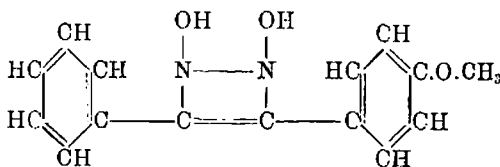
III. β-Isodiossima.

```
  CH       OH    OH        CH
HC  CH     N     N-----HC  C.O.CH3
           ||    |
HC  C------C-----C=====C   CH
  CH                     CH
```

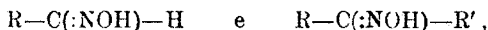
IV. γ-Isodiossima.

```
  CH       OH    OH        CH
HC  CH-----N     N-----HC  C.O.CH3
           |     |
HC  C======C-----C=====C   CH
  CH                     CH
```

V. δ-Isodiossima.

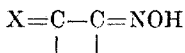
```
  CH       OH    OH        CH
HC  CH     N-----N       HC  C.O.CH3
           |     |
HC  C------C=====C-------C   CH
  CH                       CH
```

([21]) Questa Gazzetta, 53, 817 (1923).

Un'altra eloquente conferma ha poi trovato l'ipotesi strutturistica nei risultati delle ricerche sulle ossime dei chetoni alifatici non saturi. Già nel mio primo lavoro fu messo in evidenza il fatto che mentre l'ipotesi di Hantzsch e Werner prevede casi d'isomeria per tutte le aldossime e per tutte le chetossime costituite rispettivamente secondo gli schemi

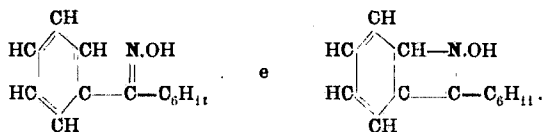
$$R{-}C({:}NOH){-}H \quad e \quad R{-}C({:}NOH){-}R',$$

indipendentemente dalla natura dei radicali R ed R', in realtà l'isomeria, che è frequentissima nel gruppo delle ossime aromatiche, non si verifica mai, quando R ed R' rappresentano radicali alchilici. Di questo fatto molto significativo, che l'ipotesi stereochimica non è in grado di spiegare ([22]), ci dà invece pienamente ragione l'ipotesi strutturistica, secondo la quale le ossime, la cui composizione corrisponde alle formole generali

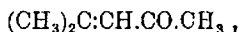
$$C_nH_{2n+1}.CH{:}NOH \quad e \quad \begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}\!\!>C{:}NOH,$$

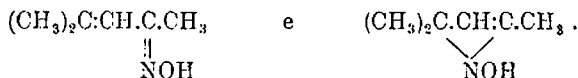
non possono dar luogo ad isomerie analoghe a quelle delle ossime aromatiche, perchè in esse manca l'aggruppamento atomico

$$\begin{matrix} X{=}C{-}C{=}NOH \\ \;\;\;| \;\;\;\; | \end{matrix}$$

capace di isomerizzarsi nel senso precedentemente indicato. Ma se in una chetossima alifatica si sostituisce uno degli alchili con un radicale non saturo, ecco che l'isomeria si verifica in conformità del principio fon-

([22]) Lo stesso, *Victor Meyer* riconobbe che il fenomeno suaccennato costituisce dal punto di vista stereochimico « eine auffallende, bisher noch ganz unerklärliehe Thatsasche » cfr. Ber., **30** 1940 (1897). In questa nota *V. Meyer* descrisse due ossime isomere dell'esaidrobenzofenone, $C_6H_5.CO.C_6H_{11}$, e basandosi sopra una monca applicazione della mia ipotesi fatta da *Claus*, affermò erroneamente che non era possibile spiegare con formole di struttura il caso d'isomeria da lui osservato. In realtà però la mia ipotesi prevede e quindi spiega l'esistenza di due ossime isomere del chetone suindicato in conformità delle formole di struttura seguenti:

```
      CH                          CH
 HC ⁄   ╲ CH   N.OH          HC ⁄   ╲ CH—N.OH
   |     |     ||       e      |     |
 HC ╲   ⁄ C——C—C6H11         HC ╲   ⁄ C——C—C6H11 .
      CH                          CH
```

damentale strutturistico. I lavori di Harries e collaboratori ([23]) hanno infatti dimostrato che l'ossido di mesitile

$$(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3 ,$$

è in grado di fornire due ossime isomere, cui secondo la mia ipotesi competono le formole di struttura

$$\underset{\underset{NOH}{\|}}{(CH_3)_2C:CH.C.CH_3} \qquad e \qquad \underset{\diagdown\diagup \atop NOH}{(CH_3)_2C.CH:C.CH_3} .$$

Come le ossime isomere della serie aromatica le due mesitilossime sono in grado di trasformarsi reciprocamente l'una nell'altra; inoltre ciascuna di esse fornisce un proprio derivato acetilico, benzoilico, carbanilidico ed un etere benzilico.

Dal punto di vista teorico offre interesse anche il fatto, messo in rilievo dallo stesso Harries, che il metilcicloessenone, il quale, come si rileva dalle formole

$$(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3 \qquad \begin{array}{c} CH_2\text{——}CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_3.C:CH.CO.CH_2 , \end{array}$$

è l'analogo isociclico dell'ossido di mesitile. fornisce anch'esso due ossime isomere, conformemente a quanto prevede la mia ipotesi ([24]).

* * *

Quanto precede dimostra che l'ipotesi di Hantzsch e Werner è nei suoi principî fondamentali e nelle sue deduzioni in contradizione coi fatti sperimentali e non può pertanto servire di base per la spiegazione

([23]) Ber., 31, 1371 (1898); 32, 1330 (1899). ([24]) Nel gruppo dei composti aliciclici s'incontrano altri esempi di ossime isomere che possono essere spiegate in base all'ipotesi strutturistica; ma esiste anche qualche caso di isomeria da essa non previsto. In proposito è opportuno richiamare l'attenzione degli studiosi sulla necessità di sottoporre volta per volta le eventuali ossime isomere ad uno studio approfondito, perchè può trattarsi di composti polimeri [cfr. per es. il lavoro di *Wallach* sulle ossime del metil-isopropenil-chetone, $CH_3.CO.C(CH_3):CH_2$, in Ann. 262, 339 (1891)], come pure di isomerie di altra natura dovute alla presenza di atomi di carbonio assimmetrici o alla diversa struttura del gruppo ossimidico. Di queste possibilità devesi tener conto, per esempio, nel caso delle diossime del canfochinone, che sono tutte otticamente attive.

dei fenomeni di isomeria che presentano le ossime. Di tali isomerie ci dà pienamente ragione, oggi come ieri, l'ipotesi strutturistica da me esposta parecchi anni or sono.

Si tratta ora di stabilire in base alla mia ipotesi quali formole di struttura competono alle singole ossime isomere; a tale scopo utilizzai a suo tempo la relazione, generalmente ammessa, fra la simmetria e la stabilità delle molecole dei composti organici ([25]). Oggi però che la chimica dei derivati dell'idrossilamina si è arricchita di nuovi fatti ed i metodi di ricerca sono stati notevolmente perfezionati, più larghe e più solide basi potranno essere create per la determinazione delle formole di struttura dei singoli isomeri.

Catania. — Istituto di Chimica Famaceutica della R. Università. Febbraio 1928.

ROLLA Luigi e PICCARDI Giorgio. — **Le terre rare nelle atmosfere stellari.**

Uno degli aspetti più interessanti del problema delle terre rare è quello della loro diffusione nell'universo.

La spettroscopia, che ha reso possibile lo studio delle atmosfere dei corpi celesti e l'identificazione immediata degli elementi che le costituiscono, ci rivela, anche nelle condizioni più eccezionali di temperatura la presenza di questi elementi. Rarissimi, almeno in parte, sulla crosta terrestre, essi si mostrano così frequentemente nel cielo da doversi considerare come ordinari costituenti delle atmosfere stellari.

Sarebbe estremamente utile, specialmente nel caso degli elementi delle terre rare, intraprendere lo studio delle atmosfere stellari avendo di mira i problemi chimici e fisici che le riguardano; è facile comprendere allora quali preziosi insegnamenti si potrebbero dedurre dalle osservazioni di fenomeni decorrenti in condizioni così eccezionali, che noi mai potremo forse realizzare nei nostri laboratori.

È noto, che le stelle sono, almeno nella loro grande maggioranza, costituite da un nucleo centrale, emettente uno spettro continuo, cir-

([25]) **Questa Gazzetta, 21, I, 129 (1891).**

condato da un'atmosfera che assorbe selettivamente le radiazioni emesse dal nucleo.

Lo spettro di una stella è formato perciò, in generale, o da righe o da bande di assorbimento; abbiamo detto in generale perchè non mancano stelle che emettono uno spettro brillante, quantunque esse siano molto rare in confronto alle altre.

Le stelle sono state classificate in base ai loro spettri che ne rispecchiano le condizioni e la composizione.

Alla prima classificazione, dovuta a padre Secchi, (in stelle bianche a idrogeno, in stelle gialle tipo sole, con righe dovute a metalli; in stelle rossastre, con bande di assorbimento delle combinazioni chimiche, ed in stelle rosse a carbonio) è stata oggi sostituita, grazie agli enormi progressi della spettroscopia ed alla mirabile organizzazione degli osservatori americani, una classificazione molto più perfetta, stabilita ad Harward College da Miss Cannon, sotto la direzione di E. Pickering.

Secondo questa classificazione, che oggi è universalmente accertata, sono stati fissati, dei tipi spettrali indicati dalle lettere P, Q, B, A, F, G, K, M, (R N), suddivisi in tanti sottotipi distinti dagli indici 0, 1, 2, 3, ... 9, in modo che per es. il tipo A5 è equidistante dai tipi B e F, mentre il tipo A9 è molto vicino e quindi somigliante al tipo F0 ed il tipo A0 è moto vicino al tipo B9.

Le classi P Q e O non hanno interesse per noi. Ad esse appartengono delle Nebulose gassose, che emettono delle righe brillanti, che vennero attribuite ad un'ipotetico elemento, il « Nebulium », e che oggi sono state riconosciute per righe dell'ossigeno e dell'azoto multiionizzati [1] (classe P) o delle stelle nuove, che appaiono improvvisamente nel cielo e che sembrano dovute alla collisione o alla frizione di due corpi celesti (classe Q) o delle stelle rarissime (un centinaio in tutte), nel cui spettro che è prevalentemente di emissione, si notano righe brillanti dell'H, dell'He^+ e di atomi multi-ionizzati di elementi a carattere elettronegativo come C, N, O, S ecc. (classe O). La temperatura di queste ultime, è estremamente alta, e passa i 25000° e forse anche i 30000° C.

Di grande interesse sono invece per la nostra ricerca le stelle appartenenti alle altre classi. Esse presentano spettri di assorbimento, o prevalentemente di assorbimento, e costituiscono la immensa maggioranza dei corpi celesti. Le serie dei tipi stellari da B ad M corrisponde ad una serie di temperature decrescenti da 20.000° fino a 3.000° cioè fino alle temperature realizzabili nei nostri Laboratori.

[1] *I. S. Bowen*, Publ. Astr. Pacific (1927); Nature, **120**, 473 (1927).

Nella tabella qui unita abbiamo riassunto sommariamente le caratteristiche di ogni tipo.

Classe	Quantità	Temperatura	Colore	Caratteristiche dello spettro
B	12 %	da 12000° a 18000°	azzurrognole	*Stelle a elio.* Vi si osserva quasi unicamente He+ (serie di Pikering e di Ridberg), righe dell'H leggerissime, raramente vi si notano righe di metalli multiionizzati.
A	22 %	da 9000° a 11000°	bianche	*Stelle bianche a idrogeno.* Le righe dell'H (serie di Balmer) sono intensissime e larghissime. L'He è scomparso. Vi si osservano talvolta rare righe di metalli ionizzati
F	20 %	da 7000° a 8000°	bianche	*Stelle idrogenate a calcio.* Le righe dell'H sono meno intense che nel tipo A. Evidenti le righe del Ca+ e di altri metalli.
G	16 %	da 5000° a 6000°	gialle	*Stelle gialle tipo sole.* H poco importate. Ca+ (righe H e K) intensissime Abbondanti righe di altri metalli e segnatamente del Fe, Ti, Mg ecc.
K	27 %	da 3500° a 4500°	giallo intenso	*Stelle giallo-intenso.* Ca poco importate, preponderanza assoluta delle righe dei metalli.
M	3 %	da 3000° a 3500°	rossastre	*Stelle rosse.* Sempre visibili le righe dei metalli. Preponderanza delle bande dovute alle combinazioni chimiche.

Vi sono inoltre le stelle di classe N, rosso rubino, che rappresentano l'uno % delle stelle, e che sono caratteristiche per l'abbondanza del carbonio.

La classe R che conta solo una cinquantina di piccole stelle giallo-scuro, non ha interesse per noi.

La classe N può considerarsi come una diramazione della classe M, quella R come una diramazione della classe K.

Da un primo studio di spettri appare che le terre rare sono rappresentate in ogni tipo di stelle.

Infatti il Watermann ([2]) studiando e confrontando gli spettri di 82 fra le più brillanti stelle di tipo A, ha identificato nella regione λ 4468,5-

([2]) *Watermann*, Univ. of California Publ. Astr. « The visual region of the Spectrum of brighter Class a Stars ». Lick Obs. Bull. N. 423, vol. 8, I, 1913-1916.

-λ 6872,0 il lantanio (insieme a H, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mg.Fe, Co, Ba, Na, Ca) in θ-*Andromeda*, γ-*Triang*, ζ *Ceti*, γ *Ceti*, θ-*Auriga*, α *Gemin*. (oscura), α *Gemin*. (brill.), *C. Hydrae*, δ-*Hydrae*, *K Hurs. Maj.*, 38-*Lincis*, σ-*Leonis*, η-*Virginis*, 12-*Canum. Venat.* (Brill.), γ-*Cor. Bor.*, 2Φ-*Draco*, ε-*Aquar.*, θ *Pegas.*, γ *Aquar.*, 7-*Lacerta*, K-*Andromeda* (tutte del sottotipo A1); β-*Eridanus*, φ-*Lep.*, δ-*Leonis*, γ-*Crat.*, β-*Leonis*, *Urs. Maj*, 72-*Opiuc.*, i-*Cygni*, α-*Cygni*, ν-*Cephei*, δ-*Aquar.* (del sottotipo A_2); α-*Pisc. austr.* (del sottotipo A_3), δ-*Cass.*, β-*Aries*, β-*Triang.*, θ_2-*Tauri*, α-*Cancri*, α-*Aquila*-δ-*Capric.*, ε-*Cephei* (del sottotipo A_5), cioè in una quarantina di cose.

Ma il Kiess [3] nel 1917, rivedendo lo spettro di α-*Canum Venaticorum*, (stella di tipo AP, particolare), che era già stato studiato dal Belopolsky, riconosceva che due gruppi di linee lasciate senza identificazione, appartenevano a Eu e Tb, e che altre linee prima non determinate perchè troppo poco intense appartenevano a Y, La, Gd, Dy e forse a Sa e Pr.

Un fatto estremamente interessante fu osservato dal Kiess, su questa stessa stella e cioè che i due gruppi di linee, uno formato da 11 linee del Tb e l'altro da 12 linee dell'Eu, sono di intensità variabile, e quando uno raggiunge il massimo di intensità l'altro raggiunge il minimo. Il periodo di variazione è circa 5 giorni e $^1/_2$.

Lo stato attuale delle nostre conoscenze non permette di interpretare questa alterna variazione di intensità delle linee dei due elementi Eu e Tb, variazione che è certamente in accordo con la così detta *pulsazione* della stella, cioè con i suoi periodici cambiamenti di volume.

D'altra parte il Wright [4] studiando lo spettro ultravioletto di α-*Cygni*, che è pure una stella di tipo A (sottotipo A_2), identificava, nella regione compresa fra λ 3245 e λ 4102, varie linee dovute a Sc, Y La, Gd, Eu, insieme (come in generale si osserva) a H, Na (?), Mg (?), Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni (?), Zn (?), Sn (?), Zr.

Queste accurate determinazioni del Kiess e del Wright, ci inducono a credere che, almeno nelle stelle di tipo A, gli elementi delle terre rare siano molto più diffusi di quanto può apparire dallo studio sommario del solo spettro visibile.

I. H. Moore e R. F. Sanford [5] nello spettro di emissione della stella variabile η-*Carena* di tipo F), identificarono Y, La, Ce, Nd, Eu,

(3) *C. C. Kiess* « On the presence of the rare Earths in α-*Canum ven.* » Pop. Astr., 25, 657 (1917); « The spectrum of α-*Canum ven.* » Publ. of the Astr. Obs. of the Univ. Michigan, 3, 106 (1923). (4) *W. H. Wright* « The ultra-violet spectrum of α-*Cygni* », Lick, Obs. Bull., n. 332, 10, 100 (1921). (5) *I. H. Moore, R. F. Sanford* « The spectrum of η-*Carena* », Lick Obs. Bull. n. 252, 8, 55 (1913-1916).

insieme a H, Mg, Ca, Ti, V, Fe, Co. Mn, Zr, e C. D. Shane [6] esaminando lo spettro di due fra le più brillanti stelle di tipo N, 152-*Schiellerup* e 19-*Piscium*, identificarono Sc e Y e probabilmente anche il La, insieme a H. C, Ca, Ti, V, Cr, Fe, (Cd, Ba)?

Lo stesso Shane [7]. nello spettro di *o-Ceti*, stella di tipo Md (variabile), insieme alle bande dell'ossido di Ti, riconosceva alcune bande dell'Y. Nello spettro della cefeide γ-Cygni (di classe F), il cui spettro è caratteristico per le linee dei metalli ionizzati, Fe, Ti, Cr ecc., Adams e Joy [8] riconobbero Y, La, Nd, Sa e forse Pr, Eu, Gd (per es. l'Eu compare con due linee).

Linee dello Sc+ e dell'Y+ furono riconosciute da H. Menzel [9], in un suo studio comparativo di spettri in β-*Tauri* (B8), in α-*Lirae* e α-*Canis. Maj.* (AO), in α-*Oph* (H5), in γ-*Bootis*, β *Cor. Bor.* (FO), α-*Canis Min.*, β-*Cass.* (F5), in ε-*Leonis*, α-*Auriga* (GO) e o-*Tauri* (O5), in β-*Ceti*, α-*Cass.*, α-*Bootis.* (KO); i-*Auriga* (K2). α-*Tauri* e ε-*Indi* (K5), β-*Andr.*, α-*Ceti*, α-*Orionis* (Ma) e γ-*Crucis* (Mb), accertando così la presenza di questi elementi in stelle dei tipi compresi fra B8 e Mb, cioè in tutti i tipi « normali » di stelle.

Il Menzel ha studiato in questa comparazione di spettri, come varia l'intensità di varie linee spettrali attraverso i tipi stellari ed ha trovato che l'intensità delle linee dello Sc da lui considerate, è circa O verso la classe B, raggiunge un massimo di 4 nelle classi FO e F5, per diminuire fino ad 1 in KO e quindi risalire fino a 2 in Mb. Il massimo assoluto si trova dunque in F.

L'intensità delle righe dell'Y varia invece da 0 a 8 col massimo assoluto in GO.

Ora, l'intensità di una data riga spettrale è senz'altro funzione del numero di atomi che sono in condizione di emetterla o di assorbirla. Se le serie spettrali di questi elementi rari fossero note, sarebbe possibile, secondo il procedimento applicato da Fowler e Milne [10] per altri elementi (H, He, Ca, Mg ecc.) dedurre dalle variazioni dell'intensità di date righe, in funzione del tipo spettrale, ossia della temperatura, la relativa abbondanza di questi elementi. Si potrebbe cioè iniziare uno studio « astrochimico » analogo a quello che Goldschmidt ha compiuto

(6) *C. D. Shane* « The spectra of certain class N-stars », Lick Obs. Bull., n. 329, **10** (1921). (7) *C. D. Shane* « The spectrum of *o-Ceti* in 1919 », Lick Obs. Bull., n. 335, **10** (1921). (8) *Adams* e *Joy*, Proc. Nat. Acad. of Sc. of U. S. A., **13**, n. 6, 793 (1927). (9) *D. H. Menzel* « A study of intensities in stellar spectra », Harward College Obs. Circular, n. 258 (1924). (10) *R. H. Fowler*, *E. A. Milne*, Monthly Notices Roy. Astr. Soc., **83**, 403 (1923); **84**, 499 (1924).

per la crosta terrestre coi suoi « Geochemische Studien », con la differenza che in questo caso lo studio avrebbe carattere universale.

Noi dobbiamo, a questo proposito, osservare un fatto interessante, dovuto quasi certamente alle proprietà degli spettri dei vari elementi. Mentre gli elementi non delle terre rare identificati generalmente nei corpi celesti sono una ventina e cioè H, He, C. Si, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, N, Cu, Zn, Sr, Cd, Ca, Zr, quelli delle terre sono una dozzina e cioè Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sa, Gd, Eu, Tb, Dy, Er; essi rappresentano dunque un buon terzo degli elementi riconosciuti. Resta accertato in tal modo che:

1) *Elementi delle terre rare sono presenti in tutti i tipi stellari.*

2) *Ricerche minuziose nella regione visibile ed in quella ultravioletta dello spettro, dimostrano che anche nel cielo, gli elementi delle terre rare tendono a comparire tutti in gruppo.*

Questi elementi sembrano essere perciò i componenti normali delle atmosfere stellari.

Ora la spiegazione di questa interessante proprietà, si deve ricercase nella particolare struttura dei loro spettri oppure in una loro effettiva abbondanza, che ci induca a considerarli come costituenti fondamentali dei corpi celesti? Si potranno cioè paragonare per importanza all'H, al Ca, al Fe, ecc. e supporre per es. che essi siano rimasti così rari sulla superficie della terra per una ragione puramente fisica, per es. per ragioni di densità?

La risposta, per il momento è impossibile a darsi ed i fatti sopra elencati restano ancora dei semplici dati di osservazione.

V'è una stella peraltro, che per le sue condizioni eccezionalmente favorevoli di osservazione può dare una idea di come siano distribuiti gli elementi delle terre rare almeno in una parte dei corpi celesti: il sole.

Il sole è una stella gialla, tipo GO, nana, cioè (secondo il Russell) incamminata verso la fine della propria evoluzione, come attesta la sua densità media assai grande, 0,68 rispetto all'acqua. Nella sua atmosfera, forse per lo stato di avanzata evoluzione, si nota un principio di distribuzione degli elementi.

Data la vicinanza dell'astro, l'intensità delle radiazioni emesse è enorme, perciò lo spettro può essere studiato in apposite « torri solari » con apparecchi a grandissima dispersione, capaci di risolverlo perfettamente nelle molte migliaia di righe che lo compongono. Queste favorevolissime condizioni di osservazioni permettono uno studio particolareggiato dei molteplici fenomeni decorrenti nella sua atmosfera ed una pressochè completa identificazione degli elementi che la costituiscono.

Lo studio sistematico dello spettro solare normale (che è uno spettro di assorbimento-spettro del Fraunhofer) fu iniziato dal Kirchhoff ([11]) e dal suo allievo Hoffmann con un apparecchio a quattro prismi e continuato dal Ångstrom ([12]) per la parte visibile e dal Cornu ([13]) per la parte ultravioletta con un reticolo di vetro. Più tardi il Rowland ([14]) usando un reticolo concavo ottenne una meravigliosa serie di fotografie dello spettro solare compreso fra λ 6953 (nel rosso) e λ 2967 Å (nell'ultravioletto). La lunghezza di questo spettro pubblicato forma di atlante è di 13 M.!

Lo studio di questo spettro permise al Rowland di costruire la tabella completa di tutte le righe componenti lo spettro solare ([15]), compiendo così un'opera di importanza fondamentale per l'astrofisica.

In queste sue celebri tavole, il Rowland, elencò 20 linee appartenenti allo Sc, 32 all'Y, 69 al La, 36 al Ce, 17 al Nd. In seguito, col diminuire di molte incertezze e con la correzione di vari errori, furono riconosciuti nello spettro solare anche Pr, Sa, Gd, Eu, Er e Dy ossia vi furono identificate la maggior parte degli elementi delle terre rare.

Ulteriori ricerche dovute al Meggers ([16]) estese alla zona λ 6500-λ 9000 Å (rosso e ultrarosso) hanno riconfermato la presenza di Sc, Y, La, Ce, Sm, Eu.

Ma oggi nel caso del sole, il problema più importante non è quello del riconoscimento degli elementi, essendo ormai certo che vi si trovano tutti gli elementi noti sulla terra, ma bensì quelli della loro distribuzione.

In base allo spostamento che subiscono le righe spettrali, per effetto della pressione, Jewell ([17]) ha determinato le pressioni alle quali vengono originati varii gruppi di linee dello spettro di Fraunhofer.

Malgrado l'imperfezione del metodo, Jewell ha osservato questo fatto saliente ed imprevedibile: *gli elementi non sono distribuiti secondo il loro peso* (come mostra la seguente tabella):

([11]) *G. Kirchhoff*, Abhdl. d. Berl. Akad. d. Wiss. (1861-1862). ([12]) *A. G. Angstrom*, Recherches sur le spectre solaire, Upsala (1868), Berlino (1869). ([13]) *A. Cornu*, Ann. scient. de l'école normale (2), 3, 421 (1874). ([14]) *H. A. Rowland* « Photografic Map of the normal solar Spectrum », Baltimore, 1887-1888. ([15]) *H. A. Rowland*, « Preliminary Table of solar spectrum wave-lenghts »; Astr. Jour., 1, 29, 131, 222. 295, 377 (1895); 2, 45, 109, 188, 306, 360 (1895); 3, 141, 201, 365 (1896); 4, 106, 278 (1896); 5, 11, 109, 181 (1897). ([16]) *W. F. Meggers*, Publ. Allegheny Obs. of. Univ., Pittsburgh, 6, n. 3 (1919). ([17]) *L. E. Jewell*, Astr. Jour., 3, 90, 128 (1896).

Elemento	Peso atomico	Pressione	Elemento	Peso atomico	Pressione
Al	26,97	2 atm.	Fe	55,84	6 atm.
Si	28,06	4 »	Ni	58,68	7 »
Ca	40,07	3-6 »	Co	58,97	4 »
Cr	52,01	5 »	Cu	63,57	7 »
Mn	54,93	5 »			

Ma una misura diretta dell'altezza degli elementi, almeno nella cromosfera (cioè nella parte più esterna dell'atmosfera solare), la si ottiene durante un ecclissi totale osservando lo « spettro del lampo » (flash-spectrum) cioè lo spettro di una sottile falce di cromosfera, compresa fra l'orlo del disco solare e quello del disco lunare. Questo spettro, che è uno spettro di emissione, è formato, poichè la sottile falce di sole funziona essa stessa da fenditura dello spettroscopio, invece che da tante righe dritte da tanti archi di cerchio, la cui ampiezza è funzione dell'altezza delle singole radiazioni nella cromosfera solare:

La seguente tabella dovuta allo stesso Jewell da un'idea della distribuzione degli elementi nella cromosfera:

Elemento	Peso atomico	Altezza in km.	Elemento	Peso atomico	Altezza in km.
Ca	40	24.000	Na	23	1.600
H	1	12.800	Y	89	1.600
He	4	12.000	Mn	55	1.300
Mg	24	8.000	C	12	1.100
Ti	48	5.600	V	51	320
Al	27	2.800	Zn	65	240
Sc	44	2.800	Cd	112	200
Ba	137	2.400			

D'altra parte, lo studio dello spostamento delle righe spettrali, verso il rosso e verso il violetto, prodotto ai lembi del sole per effetto Doppler, ha mostrato che gli spostamenti delle righe spettrali e quindi le velocità degli atomi che lo emettono) non sono eguali per tutte le righe ([18]).

Naturalmente vien tenuto conto della diversità degli spostamenti presentati da una stessa riga nella zona equatoriale, cioè alle piccole

([18]) Vedi a questo riguardo: *W. S. Adams,* Astr. Jour., **31**, 30 (1910).

latitudini, e nella zona polare, cioè alle alte latitudini, ossia delle differenze dovute alla diversa velocità lineare causata dalla sfericità del sole.

La diversa grandezza degli spostamenti presentata dalle varie righe ad una data latitudine, si spiega ammettendo un effetto di livello; e siccome gli strati bassi della cromosfera, che sono più vicini al centro di rotazione, si debbono muovere più lentamente di quelli alti, che ne sono più lontani, è possibile avere una idea della distribuzione degli elementi nei vari strati della cromosfera stessa.

Uno studio analogo è stato condotto del S. T. John ([19]) sul movimento radiale dei vortici, ossia nelle *macchie* (effetto Evershed).

Anche in questo caso lo studio delle velocità radiali ha portato ad una sistemazione degli elementi secondo il loro livello, come mostra l'unita figura 1 ([20]).

Come si vede, il La sta nello strato più basso dell'atmosfera solare.

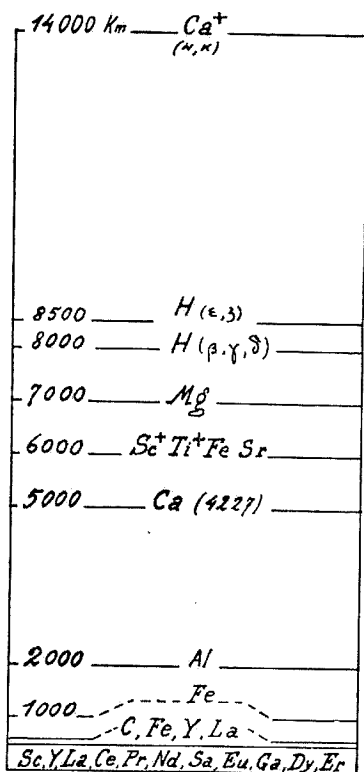
Tutte queste osservazioni riconfermano che gli elementi non sono distribuiti nell'atmosfera solare secondo loro peso.

Fra i vari metodi che servono a determinare questa distribuzione quello più diretto e attendibile è quello dell'osservazione dello spettro del lampo.

14000 Km — Ca^+ (H, K)
8500 — H (ε, δ)
8000 — H (β, γ, δ)
7000 — Mg
6000 — Sc^+ Ti^+ Fe Sr
5000 — Ca (4227)
2000 — Al
1000 — Fe
C, Fe, Y, La
Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sa, Eu, Gd, Dy, Er

Fig. 1.

Ora lo spettro del lampo, per la brevità del fenomeno (circa 2″) è difficilissimo ad osservare; perciò le fotografie ottenute, sovente non dànno che un'idea degli elementi le cui righe si presentano molto ampie ed intense.

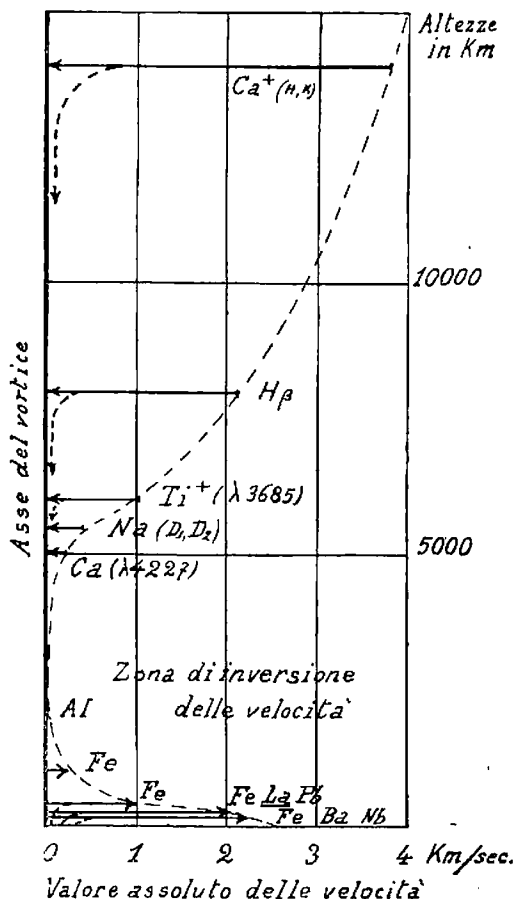
Il Mitchell ([21]), per altro in una sua osservazione fortunatissima durante l'ecclisse del 1905, riuscì ad ottenere una magnifica fotografia

([19]) *Ch. F. John*, Astr. Jour., **37**, 322 (1913); **38**, 341 (1913). ([20]) Per uno studio complessivo dei vari metodi vedi *St. John* e *H. D. Babcock*, Astr. Jour., **60**, 32 (1924). ([21]) *S. A. Mitchell*, Astr. Jour., **38**, 407, 495 (1813).

di tale spettro, che è risultata straordinariamente nitida, e può senza dubbio considerarsi la migliore ottenuta fino ad oggi.

Il Mitchell ed il St. John ([22]) studiando questo spettro hanno accertato *che tutti gli elementi delle terre rare, presenti nel sole, si trovano riuniti nello strato più basso della Cromosfera*, compresa tra 0 e 500 km. di altezza. Solo il *La* e l'*Y* giungono fino a km. 600 e lo Sc+, unico, raggiunge i 6000 km., mentre altri elementi per es.: l'H ed il Ca+ giungono rispettivamente a 8500 ed 14000 km. (vedi fig. 2).

Fig 2.

È stato obiettato riguardo a questi risultati del Mitchell, che la grande finezza e la piccola intensità delle righe di tali elementi potessero determinare un errore nell'apprezzare l'ampiezza degli archi di cerchio, e che gli archi osservati sulle fotografie fossero in realtà meno ampli di quelli reali, per di più taluno metteva in dubbio che le righe osservate dovessero attribuirsi alle terre rare data la grande scarsità di questi elementi.

Ma nuove osservazioni dovute a D. H. Menzel ([23]) hanno mostrato che l'intensità delle righe osservate nella bassa cromosfera è relativamente grande, anzi è superiore in un certo momento a quella del fondo continuo dello spettro, che effettivamente esse sono costituite da archi di cerchio di piccola ampiezza e

([22]) *Ch. F. St. John*, Astr. Jour., **40**, 357 (1914). ([23]) *D. H. Menzel* « Rare Earths in the Flash Spectrum », Publ. Astr. Soc. of the Pacific, 39, n. 232, 359 (1927).

di notevole intensità e che esse sono inoltre sicuramente da attribuirsi agli elementi delle terre rare.

È stato così confermato che *gli elementi delle terre rare sono riuniti tutti in gruppo in uno strato sottile, situato nella profondità della Cromosfera solare, e che la concentrazione di questi elementi in tale strato deve essere relativamente notevole.*

I rapidi progressi della spettroscopia permettono di stabilire anche lo stato in cui si trovano gli atomi di questi elementi. King e Moore hanno dimostrato che Pr, Nd e Sm ([24]) si trovano allo stato di atomi semplicemente ionizzati e che il Ce ([25]) sembra comparirvi anche doppiamente ionizzato.

Anche lo Sc e l'Y sembrano trovarvisi allo stato ionizzato. Dato che i potenziali di ionizzazione di tutti questi elementi sono relativamente vicini fra loro è probabile che tutti quanti si trovino pressochè nelle stesse condizione di ionizzazione.

Il fatto che gli elementi delle terre rare si trovino riuniti nello strato più basso della cromosfera, potrebbe anche sembrare unicamente dovuto ad un semplice effetto di gravitazione, ma d'altra parte è certo che la gravitazione da sola non spiega affatto la distribuzione degli elementi nel sole.

Perciò, se questi elementi delle terre rare, si comportano in tal modo, lo si può anche attribuire, unicamente alle loro particolarissime proprietà fisico-chimiche.

La caratteristica delle terre rare, che è quella di formare una pleiade di elementi di peso diverso ma di pressochè identiche proprietà (e potremmo perciò paragonarle grossolanamente ad una pleiade di isotopi), persiste e si manifesta anche in condizioni così straordinariamente diverse da quelle in cui noi siamo abituati a considerarle.

Ripetiamo che nessuna spiegazione, all'infuori di quella dell'identità di molte proprietà fisico-chimiche, sembra per ora potersi dare riguardo aquesto comportamento singolare. Anche teorie recentemente formulate, come quella di Saha ([26]) (che parte dall'ipotesi che l'equilibrio fra atomo neutro, ione positivo ed elettrone sia paragonabile ad un ordinario equilibrio chimico e vi si possa quindi applicare la legge dell'azione di massa e la formula di Van t'Hoff), che tanto aveva fatto sperare per la risoluzione dei fenomeni astro-fisici, non possono portare

([24]) *A. S. King* e *C. F. Moore*, Pubblications of the Astronomical Society of the Pacific, **39**, n. 230, 238 (1927). ([25]) *A. S. King* e *C. E. Moore*, Publications of the Astronomical Society of the Pacific, **39**, n. 230, 240 (1927). ([26]) *Meg Nad Saha*, Phil. Mag., **40**, 472, 809 (1920); 41, 267 (1921).

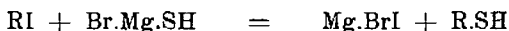
che pochissimo aiuto nella risoluzione di questo e di altri problemi del genere, la cui vera natura sfugge alle troppo schematiche ipotesi ed alle scarse possibilità di reale applicazione pratica.

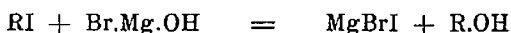
D'altra parte in queste teorie si trascura la pressione esercitata dalla luce come azione antagonista della gravitazione. Forse considerando in base alla teoria di Eddington ([27]), l'equilibrio fra radiazione e gravitazione si potrà portare avanti di un passo verso la soluzione il problema della distribuzione degli elementi nell'atmosfera solare o nelle atmosfere stellari in generale.

Firenze. — Istituto Chimico della R. Università. Aprile 1928.

MINGOIA Quintino. — Sulla costituzione dei composti organomagnesiaci.

Poco tempo addietro V. Grignard ([1]), in una bella conferenza su: « Les récents acquisitions des méthodes organomagnésiennes », tenuta alla « Société Chimique de France », riferendosi anche ai miei lavori sui magnesilderivati inorganici ([2]) ed alle varie reazioni già ottenute con questa nuova classe di combinazioni organometalliche, concludeva, su questo punto, che sarebbe stato interessante ricercare se il bromidrato di magnesio non potesse fornire un mezzo pratico di saponificazione degli ioduri alchilici. Infatti, come per azione del magnesilsolfidrato sugli alogenuri alcoolici si arriva ai mercaptani:

$$RI + Br.Mg.SH = Mg.BrI + R.SH$$

secondo quanto io ho dimostrato, così per azione del bromidrato di magnesio si dovrebbero ottenere alcooli:

$$RI + Br.Mg.OH = MgBrI + R.OH$$

([27]) *M. A. S. Eddington*, Monthly Notices Roy. Astr. Soc., 77, 16, 596 (1916-17); 79, 22 (1818-19); Astr. Jour., 48, 205 (1918).

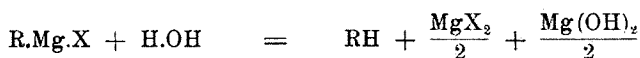
([1]) Bull. Soc. Chim. [4], 39, 1285 (1926). ([2]) Questa Gazzetta, 55, 713 (1925); 56, 835 e 839 (1926).

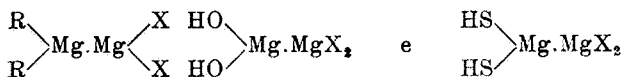
L'invito ad occuparsi di tale argomento venne accolto poco tempo dopo da L. Kierzek ([3]). Questi, però, cercando di preparare anzitutto il composto MgI(OH), osservò che per azione dell'acqua sul magnesilmetano in soluzione nell'etere anidro, si ottiene un composto granulare bianco, che col tempo e per esposizione alla luce ingiallisce sempre più e che l'etere impiegato nella reazione, il quale dapprima è incoloro, si colora anch'esso in giallo. Constatò inoltre che lo stesso etere contiene MgI_2 e che, esaurendo il composto granulare bianco con altro etere anidro, si separa la maggior parte dello iodio impiegato nella reazione sotto forma di ioduro. Analoghe osservazioni dice poi di avere potuto fare, ripetendo le mie esperienze sulla preparazione del magnesilsolfidrato; invece cioè, del composto X.Mg.SH, egli non è riuscito ad isolare che MgX_2 od $Mg(SH)_2$.

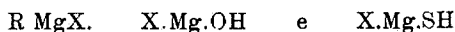
Per tali risultati conclude che l'azione di una quantità equimolecolare di acqua o di idrogeno solforato sui composti organomagnesiaci può aver luogo soltanto secondo la seguente equazione:

$$R.Mg.X + H.OH \quad = \quad RH + \frac{MgX_2}{2} + \frac{Mg(OH)_2}{2}$$

o meglio:

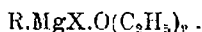
$$2\,R.Mg.X + 2\,H_2O \quad = \quad 2\,RH + MgX_2 + Mg(OH)_2$$

senza peraltro tener conto dell'etere che dette combinazioni trattengono; epperciò, le formule da assegnare sia alle combinazioni organomagnesiache, sia all'iodidrato e al bromosolfidrato di magnesio sarebbero, rispettivamente, le doppie simmetriche, che così rappresenta:

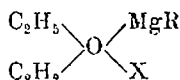
$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!Mg.Mg\!<\!\!\begin{matrix}X\\X\end{matrix} \quad \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>\!Mg.MgX_2 \qquad e \qquad \begin{matrix}HS\\HS\end{matrix}\!\!>\!Mg.MgX_2$$

anzichè le semplici:

$$R\,MgX. \qquad X.Mg.OH \qquad e \qquad X.Mg.SH$$

([3]) Bull. Soc. Chim [4], 41, 1299 (1927).

Prima di esaminare queste conclusioni di L. Kierzek, con le quali, come risulta, si pone in campo la grandezza molecolare e conseguentemente la costituzione dei composti organomagnesiaci, ritengo opportuno riassumere anzitutto, sia pure in modo breve, quanto è stato fatto e detto su tali argomenti.

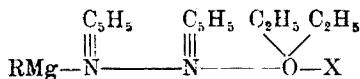
La formula attribuita dapprima da Grignard ([4]) ai composti organomagnesiaci è quella dissimmetrica semplice R.Mg.X. in cui R è un radicale alchilico o arilico ed X un alogeno. Ma l'anno dopo, lo stesso Grignard ([5]), quasi contemporaneamente a Blaise ([6]), studiando l'azione del calore su dette combinazioni, osservò che per liberarle completamente dall'etere, era necessario riscaldarle nel vuoto intorno a 150° e per parecchi giorni. Ritenne perciò, basandosi in special modo su un fatto analogo, osservato da Frankland nel preparare lo zincometile in presenza di etere etilico, che i composti organomagnesiaci, pur mantenendo la formula semplice asimmetrica predetta, dovessero considerarsi come prodotti che trattengono una molecola d'etere di costituzione e vi assegnò la formula generale:

$$R.MgX.O(C_2H_5)_2 .$$

La nuova formula venne da tutti accettata ed anzi Baeyer e Villiger ([7]), poco tempo dopo, fondandosi pure sul fatto che gli ioduri alcoolici non reagivano col magnesio in presenza di solventi neutri diversi dall'etere, l'avvalorarono con l'ammettere che gli organomagnesiaci dovevano considerarsi come derivati d'ossonio:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown & & \diagup MgR \\ & O & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown X \end{matrix}$$

Mancava tuttavia una prova sperimentale diretta di questa nuova formula ed essa si ebbe con i lavori di B. Oddo. Questi ([8]), studiando l'azione delle basi piridiche e chinoleiche sugli alogenomagnesioalchili,

([4]) Compt. Rend., **130**, 1322 (1900). ([5]) Compt. Rend., **132**, 558 (1901); Ann. Chim. Phys., 24, 441 (1901). ([6]) Compt. Rend., **132**, 839 (1901). ([7]) Ber., 35, 1201 (1902). ([8]) Rend. Acc. Lincei, **13**, II, 177 (1904); **16**, I, 413 e 538 (1907); questa Gazzetta, 34, II, 420 (1904); 37, I. 514 e 568 (1907).

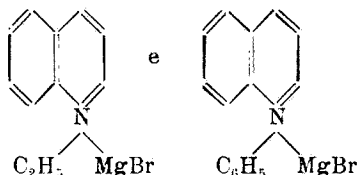
riuscì infatti ad isolare ed analizzare detti prodotti. I composti con la piridina risultarono a doppia funzionalità ossonio-ammonio:

$$\begin{array}{c} \quad C_5H_5 \qquad C_5H_5 \quad C_2H_5\ C_2H_5 \\ RMg-\overset{|||}{N}-\!-\!-\!-\overset{|||}{N}-\!-\!-\!-\overset{\diagdown\diagup}{O}-X \end{array}$$

e quelli con la chinolina unicamente a tipo ammonio:

$$R.Mg.(C_9H_7N)_n.X \qquad (n=1 \text{ a } 3)$$

Ricerche successive di altri chimici confermarono pienamente questo singolare tipo di combinazione.

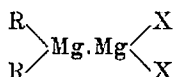
Ricordo, fra le tante, quelle relative ai composti monochinoleici del magnesiletano e del magnesilbenzolo:

[chinolina]–N(C_2H_5)(MgBr) e [chinolina]–N(C_6H_5)(MgBr)

eseguite da F. e L. Sachs ([9]); quelle sul composto dipiridico e monoetereo dell'ioduro di metilmagnesio $(C_5H_5N)_2.(C_5H_{11})_2O.CH_3MgI$ di Zerewitinoff ([10]), e poi ancora quelle sui prodotti di addizione con le aniline bialchilate, specialmente con la dimetilanilina, di W. Tschelinzeff ([11]), quelle con l'acridina di Senier, Austin e Clarke ([12]) e quelle più recenti ancora di G. Oddo ed E. Calderaro ([13]) con la magnesilammina e di R. Binaghi ([14]) coi magnesiluretani.

Fatto notevole: ciò che avviene con le basi piridiche e chinoleiche si ripete anche con gli eteri. Tschelinzeff infatti, circa un anno dopo i primi lavori di B. Oddo, mostrò ([15]) mediante ricerche calorimetriche che i composti organomagnesiaci sono capaci di fissare, oltrechè una, due molecole di etere: $R.Mg.X[O(C_2H_5)_2]_2$. I fatti acquisiti pertanto, che avevano ognora dimostrato la formola asimmetrica monomera delle com-

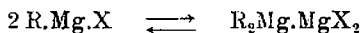
([9]) Ber., 37, 3089 (1904). ([10]) Ber., 40, 2023 (1907). ([11]) Ber., 37, 2084 e 4534 (1904). ([12]) J. Soc. Chim., 87, 1469 (1905). ([13]) Questa Gazzetta, 53, 70 (1923). ([14]) Questa Gazzetta, 57, 685 (1927). ([15]) Ber., 38, 3664 (1905); 39, 773 (1906).

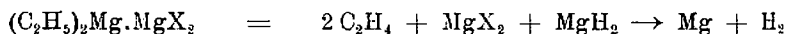
binazioni organomagnesiache, erano a questo punto ([16]), quando Jolibois ([17]) pose la questione della formola doppia e simmetrica delle combinazioni organomagnesiache:

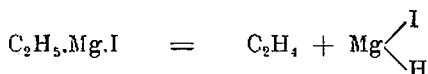
$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!\!>\! Mg.Mg \!<\!\! \begin{matrix} X \\ X \end{matrix}$$

fondandosi principalmente sui fatti seguenti:

a) se si scalda a 170° il magnesio etile, si ha svolgimento di etilene; nello stesso modo il magnesiletano, scaldato verso 175°, si decompone e svolge etilene. Questo fatto induce a pensare, secondo Jolibois, che il composto organomagnesiaco risulti dall'unione di $Mg(C_2H_5)_2$ ed MgI_2.

Ma in effetto si può avere uno stato di equilibrio tra la formola simmetrica e quella dissimmetrica, a seconda della temperatura, così come avviene per i composti organozincici:

$$2\,R.Mg.X \rightleftarrows R_2Mg.MgX_2$$

b) riscaldando il magnesiletano al di sopra di 175°, si ha a poco a poco anche sviluppo d'idrogeno, ciò che è possibile, secondo l'autore, solo ammettendo la formola simmetrica:

$$(C_2H_5)_2Mg.MgX_2 \quad = \quad 2\,C_2H_4 + MgX_2 + MgH_2 \longrightarrow Mg + H_2$$

mentre con quella asimmetrica l'idrogeno resterebbe fissato:

$$C_2H_5.Mg.I \quad = \quad C_2H_4 + Mg \!<\!\! \begin{matrix} I \\ H \end{matrix}$$

([16]) In verità altre ricerche io potrei ricordare, che confermano pure la formola asimmetrica semplice ma, per brevità, rimando il lettore alle fonti. Vedasi sopratutto: *Tschelinzeff*, Ber., 37, 2084 e 4534 (1904); *B. Oddo*, Rend. Accad. Lincei, **16**, I, 542 (1907); *B. Oddo* e *G. Del Rosso*, questa Gazzetta, **41**, 273 (1911); *A. Job* e *M. Dubien*, Bull. Soc. Chim., 39, 583 (1926); *Meisenheimer* e *Casper*, Ber., **54**, 1655 (1921); *Hepworth*, J. Chem. Soc., **119**, 1249 (1921). ([17]) Compt. Rend., **155**, 213 e 353 (1912); **156**, 172 (1913).

Ma nulla impedisce di pensare che, data la elevata temperatura, l'ipotetico idroioduro di magnesio si decomponga in ioduro e idruro di magnesio, il quale ultimo si scinde successivamente nel modo suddetto, con sviluppo d'idrogeno.

La formola di Jolibois perciò rimase quasi inosservata, malgrado già qualche tempo addietro Blaise ([18]), cercando per il primo di determinare il peso molecolare delle combinazioni organomagnesiache, avesse ottenuto risultati corrispondenti alla molecola doppia, che egli indica però sempre con la formola asimmetrica $(R.Mg.X)_2$, così come poi fanno Paternò e Cingolani ([19]), per i quali anzi le combinazioni organomagnesiache darebbero in etere soluzioni colloidali, e poi ancora lo stesso Grignard ([20]).

In favore di questa formola dissimmetrica non si è ritornato a parlare che molto recentemente, anzitutto per opera di Terentjew ([21]) e quasi contemporaneamente, per parte di D. Ivanoff ([22]) e, come ho già ricordato, di L. Kierzek ([23]). Dati di fatto: per il primo la molecola dimera, così come si rivela da determinazioni ebullioscopiche; per il secondo l'azione dell'anidride carbonica sul magnesiletano e per l'ultimo la decomposizione per mezzo dell'acqua e dell'idrogeno solforato, secondo quanto ho già detto, delle stesse combinazioni organomagnesiache.

Ora, per quanto riguarda le esperienze di Terentjew, il fatto che i risultati ottenuti corrispondono alla molecola doppia ha un valore molto limitato, perchè si può pensare indifferentemente sia alla formola asimmetrica dimera, sia a quella simmetrica monomera. Ma pur prescindendo da ciò, secondo recentissime determinazioni, eseguite pure per via ebullioscopica, da J. Meisenheimer e W. Schlichenmaier ([24]), il peso molecolare delle combinazioni organomagnesiache corrisponde alla formola asimmetrica monomera, operando con soluzioni diluite. Anche i risultati ottenuti da Ivanoff si spiegano ammettendo che sotto la influenza della temperatura, come del resto ha osservato lo stesso Grignard ([25]), e anche del tempo, come dirò più avanti a proposito delle esperienze di Kierzek, si stabiliscono delle condizioni di equilibrio tra le due formole.

Ma in merito alle esperienze di Kierzek è bene anzitutto riferire quasi integralmente quanto egli ha osservato.

([18]) Compt. Rend., **139**, 1211 (1904). ([19]) Questa Gazzetta, **40**, II, 546 (1910). ([20]) Bull. Soc. Chim., **13**, 5 (1913). ([21]) Z. anorg. Chem., **156**, 73 (1926). ([22]) Compt. Rend., **185**, 505 (1927). ([23]) Loc. cit. ([24]) Ber., **61**, 720 (1928). ([25]) Compt. Rend., **185**, 507 (1927).

Decomponendo dapprima con acqua una soluzione di ioduro di metilmagnesio, si ottiene un precipitato costituito, non da ossiioduro di magnesio $Mg\begin{matrix} OH \\ I \end{matrix}$ bensì da una miscela in quantità equimolecolari di idrato e ioduro di magnesio. Infatti, esaurendo con etere anidro il precipitato suddetto, dopo otto ore di estrazione, nella soluzione eterea si può dosare una quantità di iodio corrispondente al 72,63 % dello iodio totale introdotto nella reazione, ed una quantità di magnesio corrispondente in proporzione allo ioduro di magnesio.

Operando in modo analogo sul prodotto di reazione dell'idrogeno solforato su una soluzione di ioduro di magnesio metile, dopo otto ore di estrazione con etere anidro, si ottiene nell'estratto etereo una quantità di ioduro di magnesio corrispondente al 77,8 % della quantità totale di iodio messo a reagire. L'autore afferma quindi che anche per azione dell'idrogeno solforato sui composti organomagnesiaci, si forma l'idrocarburo corrispondente allo ioduro alcoolico impiegato e una miscela di ioduro e di solfidrato di magnesio, anzichè il magnesilsolfidrato, da me descritto. E conclude: « Mingoia n'a pas analysé ce corps, mais il l'a traité avec de l'eau, des chlorures d'acides, etc... Nous n'avons pas répété les autres reactions de Mingoia, parce qu'elles on été effectuées avec un mélange de deux substances... On doit admettre que l'hydrogene sélénié donne des résultats analogues... ».

Ora faccio da parte mia osservare:

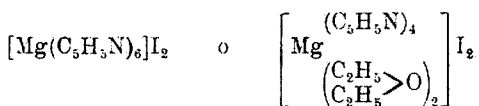
1) il magnesilsolfidrato da me ottenuto non è stato subito trattato coi vari reattivi, ma è stato prima isolato e analizzato, contrariamente a quanto afferma Kierzek. Infatti, dopo averlo isolato, secondo il metodo di B. Oddo, sotto forma di prodotto di addizione con la chinolina, ho ottenuto i dati di analisi corrispondenti alla formola prevista $(C_9H_7N)_2.HSMgBr$, che ho già riportati nella prima Nota ([26]);

2) ho già detto che secondo Kierzek, decomponendo con acqua una soluzione eterea di magnesilmetano, si ottiene un precipitato bianco costituito da una miscela equimolecolare di idrato e ioduro di magnesio; quest'ultimo può essere separato in quantità del 72,63 % mediante estrazione con etere anidro per otto ore. Ma durante questo tempo il precipitato, prima bianco, diventa giallo, poi giallo bruno, ed infine bruno, più rapidamente alla luce diffusa, più lentamente se si opera al buio; dopo otto ore di estrazione il composto assume una « nuance rouille » e contiene ancora il 25,25 % di iodio, malgrado la discreta solubilità dell'ioduro di magnesio nell'etere anidro.

([26]) Questa Gazzetta, 55, 717 (1925).

Per tali trasformazioni non è ovvio pensare che il precipitato bianco sia costituito da iodidrato di magnesio e che questo, durante il tempo dell'estrazione con etere, si decomponga in idrato e ioduro di magnesio?

In base a questa mia pur semplice supposizione, si presentava particolarmente interessante studiare l'azione delle basi piridiche e chinoleiche anche sul prodotto di decomposizione del magnesiletano con acqua. Infatti, se si fosse avuta effettivamente una miscela di idrato e ioduro di magnesio, come Kierzek afferma, quest'ultimo sale, per aggiunta della piridina anidra, avrebbe almeno dovuto formare uno dei due complessi:

$$[Mg(C_5H_5N)_6]I_2 \quad o \quad \left[Mg \begin{matrix} (C_5H_5N)_4 \\ \left(\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}>O\right)_2 \end{matrix}\right] I_2$$

descritti poco tempo fa insieme ad altri analoghi da G. Spacu ([27]) ed ottenuti per semplice trattamento dell'ioduro di magnesio anidro con piridina, in ambiente di etere anidro. L'iodidrato di magnesio invece, per le sue proprietà prevalentemente basiche, a differenza quindi del magnesilsolfidrato, a carattere che si può ritenere nettamente salino, non poteva fornire le solite combinazioni piridiche dei comuni composti organomagnesiaci.

Operando nel modo che descrivo diffusamente nella parte sperimentale, dopo aver decomposto con la quantità stechiometrica d'acqua una soluzione eterea di magnesiletano, vi ho fatto agire subito la piridina, in soluzione di etere anidro; non si è separato però alcun composto di addizione, nè si è formato alcun sale complesso di magnesio. Si può perciò concludere che, decomponendo una soluzione eterea di magnesiletano con acqua o con idrogeno solforato, si formano effettivamente il bromidrato di magnesio e il magnesilsolfidrato; quest'ultimo è isolabile mediante i composti di addizione con le basi piridiche, secondo il metodo di B. Oddo, il bromidrato di magnesio no, e ciò in relazione al carattere diverso dell'ossidrile rispetto al solfidrile ([28]).

Le reazioni quindi da me descritte tra le varie classi di composti presi in esame ed i magnesilderivati dell'acido solfidrico e dell'idrogeno seleniato è da ritenere che non si effettuino con miscele di sostanze, ed i risultati ottenuti confermano ancora una volta la formola asimmetrica dei composti organomagnesiaci.

([27]) Bull. Soc. Stiinte din Cluj, I, 72, 247 e 267 (1921). ([28]) La mancata formazione del complesso piridico del magnesio, potrebbe tuttavia trovare spiegazione anche nella natura basica della coppia $(HO)_2Mg.MgBr_2$.

1. – Azione dell'acqua sul magnesiletano.

Ho preparato dapprima il bromuro di magnesio etile, impiegando gr. 2,4 di tornitura di magnesio e gr. 11 di bromuro di etile, diluito col doppio volume di etere anidro. Dopo completa dissoluzione del magnesio, vi aggiunsi a poco a poco gr. 1,8 di acqua distillata, raffreddando esternamente il pallone di reazione e agitando; si ebbe sviluppo di etano e formazione di un precipitato bianco, polverulento.

Dopo avere scaldato a b. m. per pochi minuti, per completare la reazione, versai nel pallone, servendomi sempre dell'imbuto a rubinetto gr. 15,8 di piridina Kahlbaum anidra e distillata al momento, in soluzione di etere anidro. Nulla di notevole si osservò in seno al liquido per l'aggiunta della piridina.

Scaldai ancora a b. m. per pochi minuti: dopo raffreddamento raccolsi, al riparo dell'umidità, la parte solida contenuta nel pallone; la lavai ripetutamente con etere anidro e, dopo averla posta in un estrattore Soxhlet, la esaurii per 10 ore con nuovo etere anidro, allo scopo di eliminare tutta la piridina che non aveva reagito. Ultimato il lavaggio con etere, lasciai il prodotto, che aveva mantenuto il colore primitivo e non odorava più di piridina, in essiccatore a vuoto, su acido solforico e paraffina; dopo 48 ore vi determinai l'azoto, il magnesio ed il bromo.

Il primo dosaggio ebbe esito negativo: il prodotto quindi non poteva essere costituito che o da bromidrato di magnesio o da una miscela di bromuro ed idrato di magnesio. In quest'ultimo caso, data la solubilità di $MgBr_2$ nell'etere, le determinazioni di magnesio e di bromo avrebbero dovuto fornire dati rispettivamente superiori ed inferiori a quelli previsti dalla formola MgBr(OH). Così è stato difatti, e lo mostrano i seguenti numeri:

		Mg	Br
	trov. %:	25,15, 24,92;	44,61.
per MgBr(OH)	calc.:	20,06;	65,91.
per $Mg(OH)_2$	»:	41,69;	—
per $MgBr_2$	»:	13,21;	86 80.

Ho potuto inoltre confermare la presenza di $MgBr_2$ nel residuo ottenuto per evaporazione dell'etere rimasto nell'estrattore Soxhlet; da altra parte, concentrando l'etere impiegato per il primitivo lavaggio sotto campana, ho ricuperato quasi tutta la piridina impiegata nella reazione.

Bisogna perciò ammettere che la stabilità di questo magnesilderivato è in funzione del tempo e della temperatura e che cioè l'iodidrato

di magnesio, in un primo tempo formatosi, durante l'estrazione con etere si decompone in idrato e ioduro di magnesio.

2. - Azione dell'idrogeno solforato sul magnesiletano.

Per la preparazione del magnesilsolfidrato ho operato secondo il metodo da me indicato ([29]); sul composto ottenuto feci agire la piridina, in soluzione di etere anidro (due molecole di piridina Kahlbaum anidra e distillata al momento). Si ottenne il noto prodotto bianco, a gruppi facilmente friabili; completai la reazione riscaldando per 2 ore a b. m. Dopo raffreddamento raccolsi il composto al riparo dell'umidità e, postolo in estrattore Soxhlet, lo esaurii per 10 ore con etere anidro. Il prodotto così lavato e tenuto per 48 ore in essiccatore a vuoto su acido solforico e paraffina, all'analisi ha dato i seguenti numeri:

trov. %: Mg 8,17; Br 27,19; N 9,64.
per $C_{10}H_{11}N_2SMgBr$ calc. : 8,23: 27,05; 9,48.

I risultati quindi coincidono perfettamente con gli altri da me ottenuti precedentemente.

Pavia. — Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università. Maggio 1928.

NATTA G. e PASSERINI L. — Sugli arseniuri di magnesio e di zinco.

I composti binari, del tipo A_2B_3 tra i metalloidi del 5° gruppo del sistema periodico ed i metalli del 2°, costituiscono una serie di sostanze nel suo insieme poco studiata, di cui alcuni termini sono anche poco conosciuti da un punto di vista strettamente chimico: di nessuno di essi inoltre si conosce la intima costituzione reticolare. Abbiamo intrapreso lo studio di questi composti per determinarne alcune proprietà chimiche o fisiche più salienti, per stabilirne coi metodi röntgenografici la struttura cristallina ed atomica, anche allo scopo di osservare quali relazioni di isomorfismo sussistano tra gli atomi neutri: azoto, fosforo,

([29]) Questa Gazzetta, 55, 716 (1925).

arsenico, antimonio nei loro composti binari coi metalli, e quali variazioni morfotropiche porti nel loro reticolo la sostituzione degli atomi che occupano certe posizioni con altri a diverso diametro.

Riuniamo in questa nota solo i risultati ottenuti dallo studio degli arseniuri di magnesio e di zinco, riservandoci di riferire in seguito sull'esame di altri composti di questo tipo e di esporre alcune osservazioni generali sull'intera serie dei composti A_2B_3.

Costituzione e struttura cristallina dell'arseniuro di magnesio.

Nulla è indicato nella letteratura su questo composto al di fuori dei vecchi lavori di Parkinson (1). Questi lo ottenne facendo passare vapori di arsenico su magnesio rovente e determinò l'aumento di peso di quest'ultimo, che all'incirca corrisponde a quanto si calcolerebbe per la formazione di un composto Mg_3As_2. Noi lo abbiamo preparato per semplice arroventamento, fuori del contatto dell'aria, di una miscela di arsenico e di magnesio puri di Kahlbaum, agendo con un leggero eccesso di arsenico che sublima alla temperatura raggiunta dalla reazione. Il prodotto così ottenuto ha un aspetto grigio metallico, fragile, microcristallino, fonde ad una temperatura di 800°.

Per stabilire la composizione e per assicurarci che, dato il metodo di preparazione, il prodotto, ottenuto non contenga un leggero eccesso di arsenico in soluzione solida nel composto od un difetto di esso perduto per sublimazione, o comunque contenga dell'arsenico o del magnesio incombinati, lo abbiamo analizzato col seguente metodo:

Un grammo circa dell'arseniuro macinato è stato introdotto in un palloncino, posto al riparo dalla luce diretta, collegato da un lato con una tubazione adducente una lenta corrente di idrogeno esente di arsenico, dall'altro con una tubazione connessa con due bottiglie di assorbimento, contenente l'una acido nitrico concentrato, l'altra acido nitrico fumante. Nel palloncino, scacciata l'aria, si è introdotto con un imbuto a rubinetto dell'acqua. Questa reagisce con l'arseniuro di magnesio, svolgendo tutto l'arsenico combinato sotto forma di idrogeno arsenicale che viene completamente trattenuto nelle bottiglie di assorbimento ad acido nitrico. Terminata la reazione e scacciato per riscaldamento l'idrogeno arsenicale disciolto nell'acqua, si è aggiunta a questa del cloruro di ammonio per disciogliere l'idrato di magnesio formatosi. Dalla so-

(1) *Parkinson*, I. Chem. Soc., 5, 309 (1867).

luzione ammoniacale, filtrata dalle tracce di impurezze presenti, si è precipitato il magnesio, determinato poi come pirofosfato, mentre dalla soluzione nitrica, dopo neutralizzazione con ammoniaca, si è precipitato l'arsenico, determinato poi come piroarseniato di magnesio. Agendo in questo modo, se fossero stati presenti all'arsenico o del magnesio incombinati, sarebbero rimasti nel residuo indisciolto. L'analisi ha fornito :

32,76 % Mg (32,78 % teorico per Mg_3As_2)
67,33 % arsenico (67,22 teorico).

Riguardo alle proprietà chimiche dell'arseniuro di magnesio è interessante il suo comportamento rispetto alle sostanze organiche contenenti ossidrili. Cogli alcooli ad esempio, come uno di noi ha già comunicato in altra nota ([2]), si forma, a seconda delle condizioni di reazione, una miscela di mono e di dialchilarsina o della trialchilarsina. Stiamo ora studiando l'applicazione dell'arseniuro di magnesio alla sintesi di altri composti organici arsenicali.

Abbiamo determinato la densità dell'arseniuro di magnesio con un picnometro a vuoto, a toluolo anidro.

Risulta D = 3,165

Per determinare la struttura cristallina dell'arseniuro di magnesio lo abbiamo esaminato col metodo delle polveri usando la radiazione di un tubo Phylips ad elettroni ad anticatodo di rame. Le linee del fotogramma si ordinano facilmente secondo una ipotesi di struttura cubica e si calcola, come lato della cella elementare, $a = 6{,}10$ Å ed un volume di questa $226{,}98 \cdot 10^{-24}$ cmc. Ammettendo che la cella contenga 2 molecole si calcola per la densità un valore che è in accordo, per quanto leggermente superiore, alla densità misurata sperimentalmente. Difatti ponendo 1,66 come peso assoluto dell'atomo di idrogeno si ha una densità calcolata d = 3,26.

Nella tabella n. 1 sono indicati i seni degli angoli di riflessione del fotogramma delle polveri, le intensità osservate, le distanze reticolari gli indici delle faccie che hanno dato riflessioni, ed il lato a della cella elementare calcolato secondo la formula $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

Non essendosi introdotta la correzione per gli spostamenti delle linee dovuti al diametro ed all'opacità del preparato, si deve assumere, come abbiamo fatto, come valore effettivo di a il valore limite di questo per θ tendenti a 180°.

([2]) *G. Natta*, Giorn. di Chim. Ind. e Appl., 8, 367 (1926).

TABELLA N. 1. — As_2Mg_3.

h k l	λ	Sen θ/2	d	a	I. oss.	I. calc.
1 1 1	β	0,207	3,351	5,80	md	
1 1 1	α	0,229	3,357	5,81	mf	81
2 0 2	β	0,334	2,082	5,89	md	
2 0 2	α	0,368	2,091	5,92	f	173
1 3 1	α	0,428	1.796	5,96	f	126
2 2 2	α	0,448	1,719	5 96	dd	9
4 0 0	α	0,511	1,507	6,02	md	63
3 3 1	α	0,560	1,375	5,99	mf	96
2 2 4	α	0.627	1,228	6,02	f	204
1 5 1	α	0,662	1,162	6,05	md	81
3 5 1	α	0,748	1,029	6.09	mf	142
2 6 0	α	0,800	0,962	6,09	mf	158
3 3 5	α	0.828	0,929	6,10	d	64
5 5 1 7 1 1	α	0,900	0,855	6,10	md	58,5 58,5

STRUTTURA CRISTALLINA DELL'ARSENIURO DI ZINCO As_2Zn_3.

L'intero sistema zinco-arsenico è stato studiato da Heike ([3]) che oltre al composto As_2Zn_3, già osservato da altri sperimentatori, ha stabilito l'esistenza di un altro composto, As_2Zn. Di tali composti era sinora incerta anche la forma cristallina. Il composto As_2Zn_3 è descritto come dimorfo, con un punto di trasformazione a 671°, capace di cristallizzare a seconda delle condizioni in ottaedri o in sottili aghi.

Noi abbiamo preparato l'arseniuro di zinco per sintesi diretta, riscaldando rapidamente sino ad 800° fuori del contatto dell'aria una miscela delle quantità teoriche di zinco ed arsenico Kahlbaum. Il prodotto, costituito da una massa fusa compatta, fragile, a frattura concoide, polverizzato finemente è stato esaminato con il metodo delle polveri usando sempre le radiazioni Kα e Kβ di un anticatodo di rame di un tubo Phylips ad elettroni. I fotogrammi, di una nettezza non comune, contengono, oltre ad un certo numero di linee prodotte dalla radiazione Kα, anche alcune linee Kβ abbastanza spiccate.

([3]) *Heike*, Zeit. anorg. Chem., **118**, 264 (1921).

Abbiamo potuto fare anche alcune microfotometrie dei fotogrammi delle polveri, col nostro microfotometro di Kipp e Zonen; una di esse è riprodotta in fig. 1.

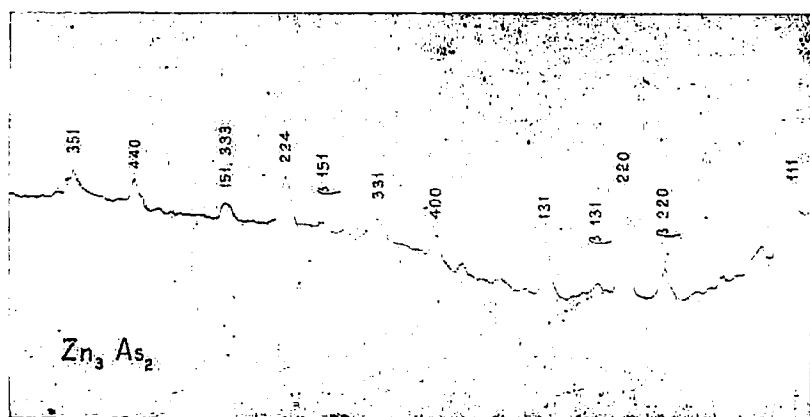



Fig. 1.

TABELLA N. 2. – As_2Zn_3.

h k l	λ	Sen θ/2	d	a	Intensità fotometrata	Intensità calcolate
1 1 1	α	0,240	3,210	5,48	115	81
2 0 0	–	—	—	—	—	7
2 2 0	β	0,345	2,005	5,66	93	—
2 2 0	α	0,384	2,005	5,66	278	413
1 3 1	β	0,406	1,712	5,68	47	—
1 3 1	α	0,448	1,719	5,70	150	126
2 2 2	–	—	—	—	—	5
4 0 0	α	0,537	1,434	5,74	85	146
3 3 1	α	0,582	1,322	5,76	70	96
1 5 1	β	0,624	1,113	5,77	37	—
2 2 4	α	0,653	1,178	5,77	142	478
3 3 3 1 5 1	α	0,692	1.112	5,77	49	81 27
4 4 0	α	0.751	1,025	5,78	89	206
3 5 1	α	0,783	0.983	5,81	80	142
2 6 0	α	0,836	0,921	5,82	mf	369

Nella tabella n. 2 sono indicati i valori ottenuti dal calcolo dei fotogrammi. Le linee di questi si ordinano secondo una ipotesi di struttura cubica. Si calcola un lato della cella elementare (valore limite per θ tendenti a 180°) di 5,81 Å. Il volume di questa risulta 196,12 10^{-24} cmc. La densità calcolata, supponendo che la cella elementare contenga due molecole risulta 5,854.

Per conferma abbiamo determinato la densità direttamente usando un picnometro a toluolo anidro e scacciando sotto forte aspirazione i gas occlusi. Risulta d = 5,578.

La densità röntgenografica risulta un po' superiore a quella sperimentale, come si osserva nella maggioranza dei casi.

Un nuovo tipo di struttura reticolare.

Nessuna struttura nota possiede un reticolo cristallino che contenga due molecole A_2B_3 nella cella elementare. La struttura degli arseniuri dei metalli bivalenti zinco e magnesio dovrebbe perciò essere una struttura nuova.

Si conosce soltanto un tipo di struttura che si potrebbe avvicinare a quella degli arseniuri ed è precisamente quella attribuita da Bozorth alle modificazioni cubiche dell'anidride arseniosa e antimoniosa ed estesa da Goldschmidt [4] ad alcuni sesquiossidi del gruppo delle terre rare. Ma la cella elementare dell'anidride arseniosa contiene 16 molecole As_2O_3 ed ha un lato all'incirca doppio di quello che noi osserviamo per gli arseniuri. Nessuna linea appare nei fotogrammi di questi che non sia ordinabile per una cella semplice e perciò nessuna ragione ci induce ad un raddoppiamento della cella elementare, necessario per rendere strutturalmente paragonabili gli arseniuri all'anidride arseniosa.

Abbiamo anche fotografato per verifica la modificazione cubica dell'anidride arseniosa con il metodo delle polveri. I fotogrammi presentano, a differenza di quelli degli arseniuri, un elevato numero di linee, ordinabili soltanto secondo le ipotesi di Bozorth, almeno per quanto riguarda le dimensioni della cella elementare.

Per determinare il gruppo spaziale ed il reticolo degli arseniuri abbiamo discusso tutti i casi cristallograficamente possibili e ne abbiamo esaminato la compatibilità colla intensità delle linee osservate sperimentalmente.

Per il calcolo delle intensità teoriche abbiamo usato la formula semplificata:

[4] *Goldschmidt, Bart* e *Lunde,* Skrifter Norske Vidensk. Akad., 7 (1925).

$$I = \frac{n}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} S^2$$

dove:
$$S = \sum_1^n {}_s N_s \, e^{-2\pi i(hx_s + ky_s + lz_s)}$$

essendo N_s il numero atomico dell'atomo essessimo, k_s, y_s, z_s, le sue coordinate; n il numero dei piani cooperanti alla riflessione esaminata.

Già da un semplice esame dei fotogrammi si osserva che producono riflessioni soltanto le faccie i cui indici sono o tutti pari o tutti dispari. Questa constatazione ci permette già di ridurre fortemente le possibilità di struttura. Si osserva poi che a parità di piani cooperanti, presentano maggiore intensità le linee a indici tutti pari. Da queste limitazioni non viene esclusa la struttura seguente, che supponendo gli atomi costituenti non ionici, può anche essere compatibile con le loro dimensioni geometriche:

$$\begin{aligned} Me &= (\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ 0)\ ;\ (\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2})\ ;\ (0\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}) \\ &\quad (0\ 0\ \tfrac{1}{2})\ ;\ (\tfrac{1}{2}\ 0\ 0)\ ;\ (0\ \tfrac{1}{2}\ 0). \\ As &= (u\ u\ u)\ ;\ (-u\ -u\ u)\ ;\ (-u\ u\ -u)\ ;\ (u\ -u\ -u). \end{aligned}$$

Supponendo il parametro u, che definisce la posizione dell'arsenico, eguale ad $^1/_4$, gli atomi di arsenico verrebbero a cadere al centro degli otto cubetti di lato $^a/_2$, occupandone 4 tetraedricamente.

Per tale valore di u sono state calcolate le intensità per gli arseniuri di magnesio e zinco. I valori ottenuti, che accordano con buona approssimazione con le intensità osservate o microfotometrate, sono riportati nell'ultima colonna delle tabelle n. 1 e 2.

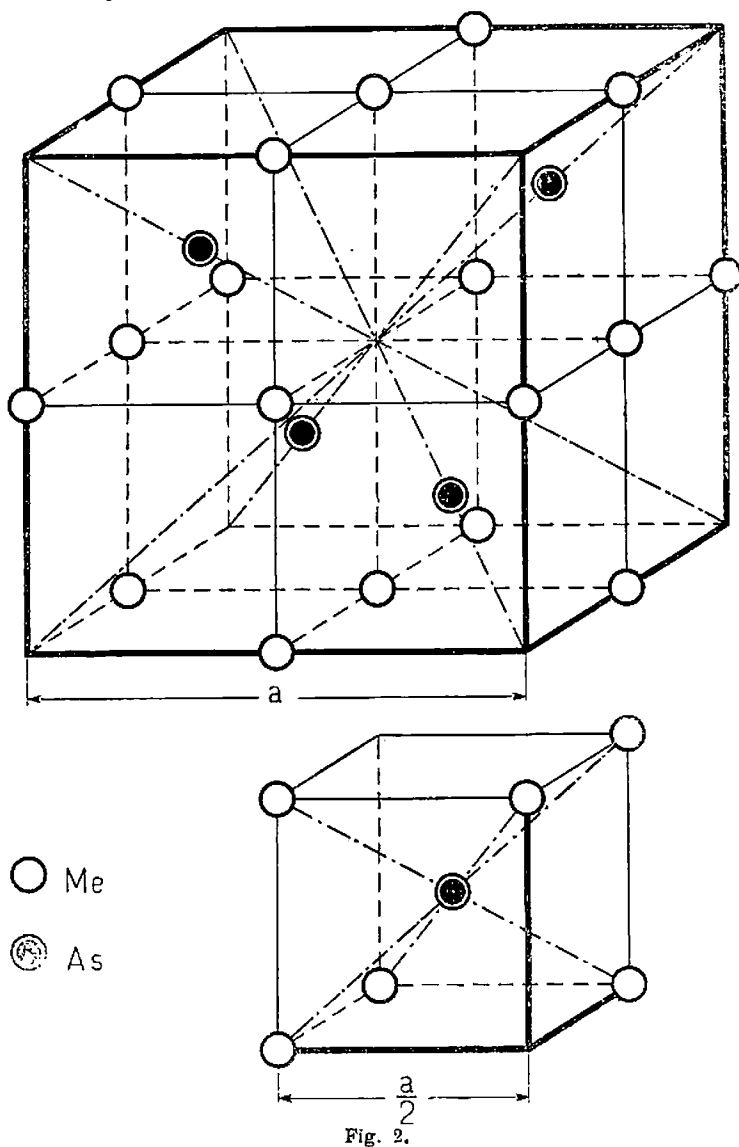
Viene così confermata la struttura supposta che si presta ad alcune considerazioni. Innanzi tutto la distanza Me-Me risulta per l'arseniuro di zinco e per quello di magnesio rispettivamente 2,90 e 3,05 Å. Quella Zn-As 2,52, quella Mg-As 2,64. La distanza As-As risulta, 4,11 per l'arseniuro di zinco 4,31 per quello di magnesio.

Si calcolerebbe dalla distanza Me-Me un raggio atomico per lo zinco 1,45 e per il magnesio 1,525 Å, valori che all'incirca corrispondono a quelli degli atomi neutri zinco e magnesio, quali si calcolano dai reticoli dei metalli (1,33 e 1,62 Å.)

Dalla distanza Me-As, ponendo 1,33 e 1,62 come raggi dello zinco e del magnesio, si calcola per il diametro atomico dell'arsenico, rispettivamente 1,19 e 1,02 Å, valori vicini a quello dell'atomo neutro dell'arsenico (1,16 Å secondo Goldschmidt).

La struttura degli arseniuri appare perciò una struttura non ionica e presenta qualche analogia con quella della blenda, nel cui reticolo

gli atomi di zolfo occupano la posizione occupata, nel reticolo degli arseniuri, dagli atomi di arsenico.

Fig. 2.

Riguardo all'ordine di coordinazione degli atomi di metallo rispetto a quelli del metalloide, si osserva che ogni atomo di arsenico è equidistante da sei atomi di metallo, che occupano sei degli otto vertici di un cubetto $^{a}/_{2}$, nel cui centro sta l'arsenico.

Ogni atomo di arsenico d'altro lato è equidistante di $\sqrt{2}\frac{a}{2}$ da dodici atomi di arsenico, mentre ogni atomo di metallo equidista di $^a/_2$ da quattro atomi equivalenti complanari e d'altra parte è centro di un cubetto di lato $^a/_2$ di cui 4 vertici sono tetraedricamente occupati da atomi di arsenico, che perciò equidistano di $\frac{\sqrt{3}}{2}$ del metallo.

Questo tipo di struttura è nuovo e la figura n. 2 ne rappresenta la cella elementare.

Calore di formazione dell'arseniuro di zinco.

Dall'analisi röntgenografica, come si è già accennato, la struttura degli arseniuri apparirebbe non ionica. Questo non ci meraviglia in quanto altri composti (ad es. la blenda) dello zinco con elementi a debole carattere elettropositivo, presentano pure struttura non ionica. Ma una conferma diretta di questa ipotesi non si può avere che in base al calore di formazione: poichè la formazione di composti tra atomi neutri è in generale accompagnata da variazioni termiche meno forti che quando la combinazione è unita ad uno scambio di elettroni tra gli atomi.

Non essendo facile sperimentalmente determinare direttamente il calore di formazione dell'arseniuro di zinco lo abbiamo determinato indirettamente, misurando il calore di dissoluzione in acido cloridrico diluito. A tale scopo abbiamo usato come calorimetro un vaso di Dewar argentato coperto superiormente in modo da evitare l'azione della luce sull'idrogeno arsenicale svolgentesi nella reazione. Determinato sperimentalmente l'equivalente in acqua del calorimetro e dell'acido (che si è sempre impiegato di egual concentrazione) sciogliendo dello zinco metallico purissimo (ponendo 34,21 come calore di formazione del cloruro di zinco in soluzione da acido cloridrico e metallo) abbiamo successivamente osservato il calore sviluppato nella dissoluzione dell'arseniuro di zinco e lo abbiamo corretto pel raffreddamento usando il metodo dei minimi quadrati.

Risulta come media di due determinazioni $130{,}95 \pm 0{,}05$ (min. 130,5 max. 131,4), che corretta dal calore di dissoluzione dell'idrogeno arsenicale nell'acido diventa 128,75 calorie grammo (max. 128,9, min. 128,6).

Per la legge di Hess il calore molecolare di dissoluzione Q dell'arseniuro di zinco in acido cloridrico diluito è legato al calore molecolare di formazione X di questo, a quello P dell'idrogeno arsenicalee dal calore P_1, di dissoluzione dello zinco in acido cloridrico diluito dalla seguente relazione: $Q = 2P + 3P_1 - X + s$, dove s è il calore di dissoluzione dell'idrogeno

arsenicale rimasto disciolto nell'acido. Per P si è assunto — 44,2 cal. per grammomolecola (5), per P_1 34,21 (6).

Si calcola per X come indice di varie determinazioni 30,3.

Il calore di formazione dell'arseniuro di zinco risulta abbastanza piccolo (specialmente se si considera che la blenda pur contenendo nella molecola un solo atomo di zinco, ha un calore molecolare di formazione di 43,0 cal.), quindi viene confermata l'ipotesi, affermata dai risultati dell'analisi röntgenografica, che il composto As_2Zn_3 non sia ionico.

CONCLUSIONI.

1. Sono state determinate alcune proprietà chimiche e chimico-fisiche degli arseniuri di magnesio e di zinco: As_2Zn_3 e As_2Mg_3, preparati per sintesi diretta dagli elementi. Il primo ha una densità sperimentale 5,578, il secondo 3,165 ed una temperatura di fusione 800°.

2. Gli arseniuri di zinco e di magnesio sono stati esaminati coi raggi X col metodo delle polveri e l'intensità delle linee è stata microfotometrata. Hanno entrambi reticolo cubico, contenente nella cella elementare due molecole As_2Me_3. L'arseniuro di zinco ha una cella elementare di lato a = 5,81 Å ed una densità calcolata 5,854, quello di magnesio ha una cella di lato a = 6,10 Å ed una densità 3,26.

3. La disposizione degli atomi nel reticolo degli arseniuri rappresenta un nuovo tipo di struttura reticolare ed è definita dalle coordinate:

$$As = (1/4\ 1/4\ 1/4)\ ;\ (3/4\ 3/4\ 1/4)\ ;\ (1/4\ 3/4\ 3/4)\ ;\ (3/4\ 1/4\ 3/4)$$
$$Me = (1/2\ 0\ 0)\ ;\ (0\ 1/2\ 0)\ ;\ (0\ 0\ 1/2)$$
$$(0\ 1/2\ 1/2)\ ;\ (1/2\ 0\ 1/2)\ ;\ (1/2\ 1/2\ 0).$$

4. La distanza Mg-Mg risulta 3,05, quella Zn-Zn 2,90, quella As-As 2,52, quella As-Mg 2,64, mentre la distanza As-As risulta in un caso 4,11, nell'altro 4,31 Å. Si calcola come raggi atomici dei componenti: RAs = 1,19 — 1,02 RMg = 1,52, RZn = 1,45 Å in accordo coi valori noti per gli atomi neutri.

5. Dall'analisi röntgenografica la struttura degli arseniuri risulta non ionica. Questo è confermato dal basso calore di formazione degli arseniuri. Quello dell'arseniuro di zinco è stato determinato sperimentalmente e risulta 30,3 calorie per grammomolecola.

(5) *Ogier*. Ann. Chim. Phys. (5) 20, 18 (1880). (6) *Thomsen*. Thermoch. Unter., 3, 276.

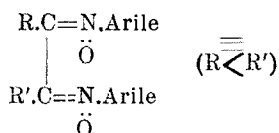
Milano. — Laboratorio di Chimica generale del R. Politecnico.

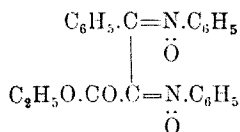
DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1928 - Tip. Editrice "Italia", - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

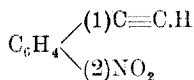
ALESSANDRI L. — Reazioni dei nitrosoderivati su composti non saturi. - Nota VI. Azione catalitica di nitrosoderivati su acetileni o-nitro-sostituiti; comportamento del p.nitroso-anisolo.

Già da qualche tempo (¹) ho constatato che fra alcuni derivati acetilenici disostituiti rispetto agli idrogeni dell'acetilene e diversi nitrosocomposti arilici avviene una reazione di addizione, che conduce ad α-chetodinitroni del tipo:

$$\begin{array}{l} R.C{=}\underset{\ddot{O}}{N}.Arile \\ \quad | \\ R'.C{=}\underset{\ddot{O}}{N}.Arile \end{array} \qquad (R \overset{=}{<} R')$$

In particolare l'etere fenilpropiolico reagì col nitrosobenzolo dando origine al derivato di tale struttura:

$$\begin{array}{r} C_6H_5.C{=}\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5 \\ | \quad \\ C_2H_5O.CO.C{=}\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5 \end{array}$$

mentre l'acido libero col medesimo nitrosocomposto anche dopo molto tempo rimase in buona parte inalterato ed il rendimento in prodotti identificabili fu così scarso che non credetti opportuno insistere nella ricerca.

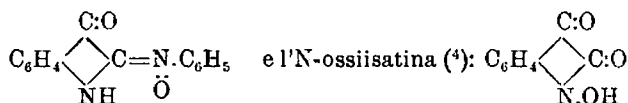
Più recentemente ho studiato la reazione fra nitrosobenzolo ed o.nitrofenilacetilene (²):

$$C_6H_4 \begin{cases} (1)C{\equiv}C.H \\ (2)NO_2 \end{cases}$$

ed ho potuto stabilire che in questo caso essa procede in modo assai diverso avendo ottenuto derivati indolici ed isatogenici, fra i quali un

(¹) Questa Gazzetta, 51, II, 129 (1921); 54, 426 (1924); 55, 729 (1925); 56, 398 (1926). (²) Questa Gazzetta, 57, 195 (1927).

solo *mono*-nitronico. La differenza di tale comportamento dell'o.nitrofenilacetilene dal comportamento degli acetileni precedentemente presi in esame deve trovare la spiegazione tanto nel fatto che questo acetilene in confronto a quelli ha ancora un idrogeno non sostituito ([3]) quanto anche nella presenza del nitro-gruppo in orto.

Fra i composti allora ottenuti l'etere N-fenilico dell'α-isatinossima, l'unico nitronico (mono):

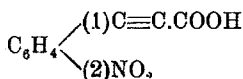
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C{:}O \\ \\ NH \end{matrix}\right\rangle C{=}\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5 \quad \text{e l'N-ossiisatina } ([4])\text{: } C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C{:}O \\ \\ N.OH \end{matrix}\right\rangle C{:}O$$

presentano un particolare interesse; ma non era facile dare una spiegazione semplice e sicura delle reazioni di addizione, di ossidazione e riduzione reciproche, intra- ed extra-molecolari, le quali avvengono senza dubbio per arrivare a composti quali i sopraindicati.

Per queste ragioni resultava opportuno di ridurre il più possibile le cause di tali complicazioni prendendo in esame il comportamento rispetto ai medesimi nitrosocomposti d'un acetilene pure o.nitro-sostituito nel nucleo benzenico ma che in luogo dell'idrogeno acetilenico avesse un radicale non capace verisimilmente di prender parte alla reazione.

([3]) Fo rilevare che recentemente dall'acetilene con l'ossidazione in condizioni speciali venne constatata la formazione del chetene $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C = CO$ ciò che assieme ad altri fatti ha condotto a supporre che dell'acetilene esista anche la forma $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C = C$ [*E. H. Ingold,* J. Chem. Soc., **125**, 1528. Referate: Chem. Zentr., **95**, II, 1331 (1924)]. Una tal forma potrebbe esistere anche per l'o.nitrofenilacetilene: coll'ammetterla anche per il fenilacetilene, potrebbe spiegarsi pure la differenza dei risultati da me ottenuti nei saggi preliminari sull'acetilene ed il fenilacetilene (cfr. questa Gazzetta, **52**, I, 198; **54**, 431; **55**, 730). ([4]) La sintesi dell'N-ossiisatina è stata realizzata poi di recente per altra via da *F. Arndt, B. Eistert* e *W. Partale* [Ber., **60**, 1364 (1927)]. Ritengo che il prodotto da me ottenuto sia identico a quello degli AA. cit., come accennano già i saggi da me fatti sul campione cortesemente inviatomi, quanto le proprietà comuni descritte. Circa la non rilevante differenza dei p. dec. anch'io, a dir vero, avevo osservato in alcune porzioni della sostanza da me ottenuta p. dec. alquanto più elevati (198-200°) di quello, che pubblicai (192-3°) e che era del campione sottoposto all'analisi.

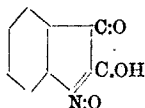
La preparazione nuovamente proposta, rendendo più accessibile allo stato di assoluta purezza questa sostanza, ci permetterà di studiarla più a fondo, per parte mia almeno per quanto m'ero proposto di fare, come ho comunicato al prof. Arndt. Non es-

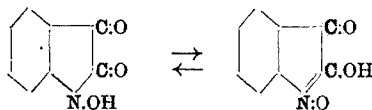
Perciò in un primo tempo ho esteso ora lo studio di questa reazione all'acido o.nitrofenilpropiolico:

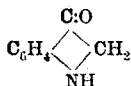
$$C_6H_4\begin{cases}(1)C\equiv C.COOH\\(2)NO_2\end{cases}$$

Ma già delle esperienze orientative eseguite su di esso col nitrosobenzolo mi hanno permesso di stabilire che i prodotti della reazione, almeno quelli che ho potuto isolare, sono i medesimi che avevo ottenuto facendo reagire lo stesso nitrosocomposto sull'o.nitrofenilacetilene. Essi sono cioè piccolissima quantità dell'etere N-fenilico dell'α-isatinossima sopra citato, assai maggior quantità di isatina e non poca N-ossiisatina: trovai che una parte dell'acido era rimasta inalterata ed assieme a questi prodotti si era formata una notevole quantità di azossibenzolo, come tutte le volte che il nitrosobenzolo è causa di ossidazioni. Un tale resultato può spiegarsi anche con la nota facilità con la quale l'acido o.nitrofenilpropiolico perde anidride carbonica e passa in o.nitrofenilacetilene ([5]).

---

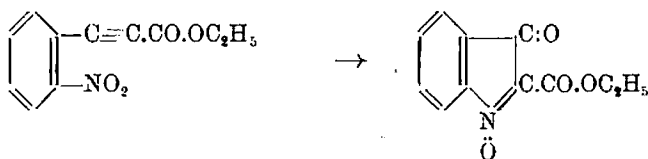
sendovi nella comunicazione degli AA. alcuna citazione in proposito, tengo a far osservare che la possibilità per l'N-ossi-isatina di reagire anche secondo la formula tautomerica:

C:O, C.OH, N:O (formula di struttura ad anello benzenico condensato)

o di presentarsi in due forme desmotropiche corrispondenti alle due formule:

C:O, C:O, N.OH $\rightleftarrows$ C:O, C.OH, N:O

era già stata posta in rilievo da me in quell'occasione. ([5]) Dall'acido indossilico, che pure perde facilmente anidride carbonica per dare l'indossile, *R. Pummerer* e *M. Goettler* [Ber., 42, 4269 (1909)] per azione del medesimo nitrosobenzolo ottenero l'α-anilderivato dell'isatina, come se avvenisse la reazione di condensazione del nitrosobenzolo sulla forma tautomera dell'indossile:

$$C_6H_4\langle C{:}O,\ NH\rangle CH_2$$

Ho creduto quindi conveniente di non insistere nello studio della reazione con l'acido libero e di eseguirla e studiarla più particolarmente con i suoi eteri, anche ricordando i più netti e significativi resultati ottenuti per l'etere fenilpropiolico a differenza che per l'acido libero, come ho accennato sopra. Anche in questo caso la ricerca ha avuto esito assai più soddisfacente, conducendomi a constatare per alcuni nitrosoderivati una maniera di reagire nuova rispetto a quelle prima trovate.

Infatti subito i saggi preliminari eseguiti con nitrosobenzolo ed etere etilico o.nitrofenilpropiolico mi han permesso di stabilire che tale etere, anche variando i solventi, in luogo di addizionare il nitrosoderivato al triplo legame oppure di dar luogo a reazioni più complesse, come nei casi prima citati, si isomerizza ad etere isatogenico, prodotto aranciato già conosciuto da tempo (p. f. 111°):

$$C_6H_4(NO_2)\text{—}C\equiv C.CO.OC_2H_5 \rightarrow C_6H_4\begin{cases} C{:}O \\ C.CO.OC_2H_5 \end{cases} \text{ (anello chiuso da } \overset{\cdot\cdot}{N} \text{, } \ddot{O}\text{)}$$

ed il nitrosobenzolo si ritrova si può dire totalmente inalterato. Evidentemente è da ritenere che il nitrosoderivato reagisca in questo caso per la sua presenza ossia cataliticamente.

La medesima isomerizzazione era già stata realizzata con sostanze assai differenti e cioè coll'acido solforico conc. ([6]) e colla piridina ([7]).

Ho ripetuto la trasformazione colla piridina e confrontandola a quella eseguita col nitrosobenzolo ho potuto stabilire che con quest'ultimo non

([6]) *A. Baeyer*, Ber., 14, 1741 (1881); per formula ibidem, 15, 780 (1882). Egli non riuscì ad isolare l'acido isatogenico nè per saponificazione dell'etere isatogenico, nè per trattamento dell'acido o.nitrofenilpropiolico con acido solforico concentrato. In quest'ultimo caso ottenne invece isatina, da me pure trovata fra i prodotti della reazione coll'acido o.nitrofenilpropiolico. Molto probabilmente, come egli afferma, l'acido isatogenico è molto instabile e l'isatina è il suo prodotto di decomposizione.

Notevole è la formazione di acido ossi-isatogenico realizzata recentemente da *J. Tanasescu* per azione della luce sull'acido o.nitrocinnamico (cfr. annotazione 13).

([7]) *P. Pfeiffer*, Ann., 411, 72, in particolare 151 (1916).

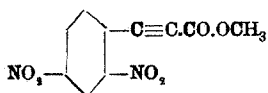
soltanto si ha un maggior rendimento, ma son riuscito a separare un prodotto secondario *incoloro* a più alto p. f. del precedente (p. f. 121°) (8), non ancora descritto.

Nelle diverse esperienze fatte successivamente ho voluto stabilire le condizioni di concentrazione relativa e di temperatura nelle quali si avesse miglior rendimento di questo prodotto secondario: rimase però sempre scarso: al più del 15 % ca.

Anche con l'etere metilico o.nitrofenilpropiolico e nitrosobenzolo ho avuto un risultato analogo e cioè trasformazione per la massima parte in etere metilico isatogenico, pure aranciato e già conosciuto (p. f. 202-203°), ed in assai piccola quantità di un prodotto incoloro (p. f. 139°), anche questo non ancora descritto.

Allora ho iniziate nuove ricerche sull'etere etilico o.nitrofenilpropiolico impiegando in luogo del nitrosobenzolo altri nitrosoderivati: per adesso col p.nitrosoanisolo (9) e con la p.nitrosodimetilanilina, che agendo ambedue cataliticamente dettero nell'insieme il medesimo resultato: buon rendimento cioè in etere isatogenico ed in entrambi i casi piccole quantità dello stesso derivato incoloro già prima formatosi con nitrosobenzolo. Il fatto di avere ottenuto mediante i tre diversi nitrosoderivati un unico prodotto incoloro indica già senz'alcun dubbio che nella sua composizione non entrano residui di alcuno di essi, che avrebbero indotto differenze nelle proprietà. Ad iniziare lo studio di questo prodotto (10) ho eseguito l'analisi completa e ne ho ottenute percentuali

(8) Non è da escludere assolutamente che questo secondo prodotto si formi pure con l'acido solforico concentrato e la piridina, ma anche per la sua facile trasformabilità può esser sfuggito agli AA. cit. Effettivamente fra le numerose isomerizzazioni realizzate impiegando la piridina Pfeiffer (loc. cit. pag. 157) soltanto nel caso dell'etere metilico:

$$NO_2-C_6H_2(-NO_2)-C\equiv C.CO.OCH_3$$

isolò oltre al corrispondente derivato isatogenico giallo un prodotto incoloro a più alto p. f., che però non studiò ulteriormente. (9) Ho scelto questo nitrosoderivato col proposito di fare ricerche comparative col p.nitrosofenolo: di quelle già eseguite riguardo all'azione catalitica di quest'ultimo riferirò quanto prima separatamente per la notevole differenza dei risultati.

Mi riserbo inoltre di estendere la ricerca anche all'o.nitroso-anisolo in raffronto all'o.nitrosofenolo. (10) Questa ricerca presenta interesse oltre che in sè anche perchè poteva condurre ad identificare nella sostanza un prodotto di passaggio al derivato

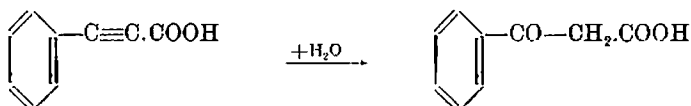
elementari che coincidono con quelle calcolate per l'etere o.nitrofenilpropiolico di partenza quanto per l'isomero isatogenico.

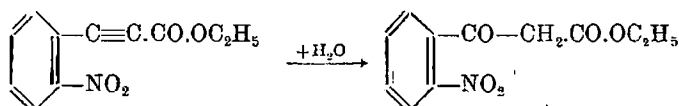
Giacchè poi i tre composti, che esplicano tale analoga azione catalitica, son da considerarsi veri nitroso-derivati ([11]) si può già ritenere che essa è legata alla presenza del nitroso-gruppo.

Considerando ora la reazione principale che ha luogo per la loro presenza, ossia la trasformazione dell'etere o.nitrofenilpropiolico in etere isatogenico, vien fatto di domandarsi se si tratti d'una catalisi mediata o meno, quale insomma possa esserne il meccanismo.

Pfeiffer nella memoria sopracitata propone una spiegazione plausibile delle isomerizzazioni realizzate in questo campo da Baeyer mediante acido solforico conc. e successivo trattamento con acqua od alcool.

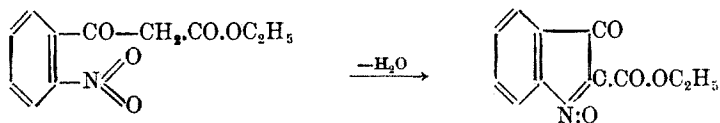
È noto, egli dice, che per azione dell'ac. solforico conc. l'acido fenilpropiolico si trasforma in benzoilacetico:

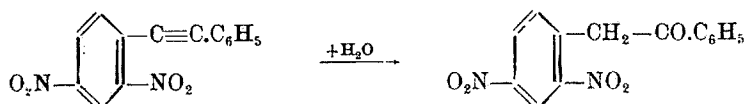
$$C_6H_5-C\equiv C.COOH \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5-CO-CH_2.COOH$$

analogamente si può ammettere che in prima fase ([12]) l'etere o.nitrofenilpropiolico addizioni pure una molecola d'acqua nello stesso modo:

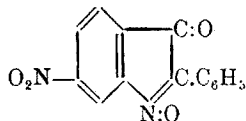
$$C_6H_4(NO_2)-C\equiv C.CO.OC_2H_5 \xrightarrow{+H_2O} C_6H_4(NO_2)-CO-CH_2.CO.OC_2H_5$$

e quest'ultimo prodotto eliminando successivamente acqua in altra maniera dia origine all'etere isatogenico:

---

isatogenico e quindi a rendersi conto del meccanismo della reazione; d'altronde poteva anche trattarsi di un derivato contenente il residuo $=\overset{..}{\underset{O}{N}}.C_6H_5$. ([11]) Per la p.nitrosodimetilanilina cfr. *Velardi* [questa Gazzetta, **34**, II, 69 (1904)] e *G. Bruni* [Rend. Acc. Lincei [5], **13**, I, 572 (1904) ed ibidem [6], **5**, I, 823 (1927)]. Anche io ho trovato che essa reagisce come il nitrosobenzolo rispetto alla reazione di addizione all'etere fenilpropiolico [questa Gazzetta, **55**, 729 (1925) e **56**, 398 (1926]. ([12]) Potrà avvenire ancor prima un'addizione dell'acido solforico al triplo legame, ciò che non cambia essenzialmente l'ipotesi.

$$C_6H_4\begin{cases}-CO-CH_2.CO.OC_2H_5\\-NO_2\end{cases}\xrightarrow{-H_2O}C_6H_4\begin{cases}-CO\\ \quad\, C.CO.OC_2H_5\\ -N:O\end{cases}$$

In appoggio a questa ipotesi egli cita il fatto, da lui trovato, che similmente all'etere fenilpropiolico si comporta col medesimo acido solforico il 2-4-dinitrotolano trasformandosi in 2-4.dinitrodesossibenzoino:

$$O_2N-C_6H_3\begin{cases}-C{\equiv}C.C_6H_5\\-NO_2\end{cases}\xrightarrow{+H_2O}O_2N-C_6H_3\begin{cases}-CH_2-CO.C_6H_5\\-NO_2\end{cases}$$

Egli pone questo resultato, diverso rispetto a quello che si ottiene per l'etere o.nitrofenilpropiolico, in relazione alla minore elettronegatività del nucleo benzenico non sostituito in confronto a quello nitro-sostituito e con esso spiega come con tale catalizzatore non si possa ottenere il corrispondente derivato isatogenico:

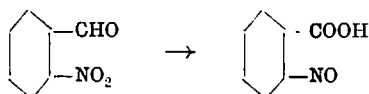
$$O_2N-C_6H_3\begin{cases}-C:O\\ \quad\, C.C_6H_5\\ -N:O\end{cases}$$

Ma impiegando invece la piridina egli ottenne anche tale trasformazione del 2-4.dinitrotolano in quest'ultimo prodotto isatogenico ed al proposito si limita a rilevare la particolare azione della piridina, caratterizzandola come catalizzatrice *specifica*, e ad affermare che la questione esige d'essere studiata ancora.

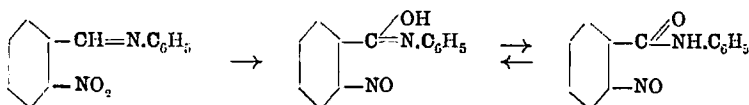
In conclusione, e giustamente anche considerando solo quanto ho riassunto sopra, egli non crede di poter proporre per le trasformazioni realizzate mediante la piridina una spiegazione analoga a quella proposta per il caso dell'acido solforico: ancor meno ritengo sia da farlo ora per i nitrosoderivati che presentano un'azione catalizzatrice simile a quella della piridina ma che se ne diversifica, almeno pel caso studiato e stando ai resultati descritti finora, per la formazione non prima osservata del prodotto incoloro.

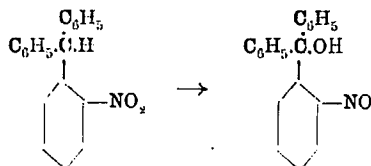
D'altra parte va considerata la facilità con la quale sotto l'influenza di catalizzatori diversi e specialmente della luce il nitro-gruppo sostituito nel nucleo benzenico in orto rispetto ad una catena laterale passa

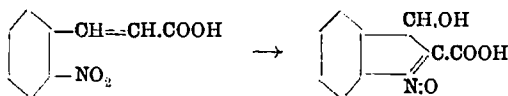
a nitroso-gruppo, ossidandosi contemporaneamente la catena laterale ([13]). Si può pensare quindi che anche nell'etere o.nitrofenilpropiolico per l'azione sia della piridina quanto dei nitrosoderivati si abbia lo stesso passaggio di un atomo di ossigeno dal nitro-gruppo all'atomo di carbonio acetilenico adiacente al nucleo benzenico: rimarrebbero libere così due valenze dell'altro atomo di carbonio acetilenico, le quali contemporaneamente al passaggio di cui sopra, si saturerebbero con le due latenti del nitrosogruppo a chiudere l'anello isatogenico ([14]):

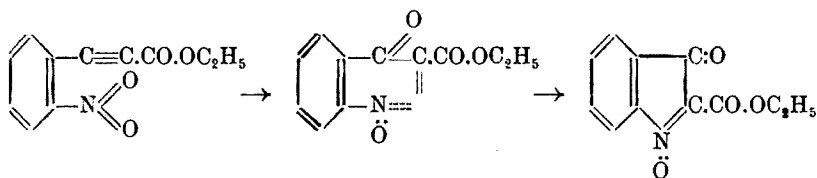
([13]) Cfr. ad es. i passaggi:

$$C_6H_4\begin{cases}—CHO\\—NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}·COOH\\—NO\end{cases}$$

G. Ciamician ed *J. Silber*, Ber., 34, 2041 (1901);

$$C_6H_4\begin{cases}—CH{=}N.C_6H_5\\—NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}—C{\overset{OH}{=}}N.C_6H_5\\—NO\end{cases} \rightleftarrows C_6H_4\begin{cases}—C\overset{O}{\leqslant}NH.C_6H_5\\—NO\end{cases}$$

F. Sachs e collab., Ber., 35, 2715 e seg.;

$$(C_6H_5)_2CH—C_6H_4—NO_2 \rightarrow (C_6H_5)_2C(OH)—C_6H_4—NO$$

J. Tanasescu, Bull. Soc. chim. [4], 39, 1443 e 1718 (1926). In questi ultimi notevoli lavori lo studio è esteso a molti altri composti usando come catalizzatori o la sola luce in solventi indifferenti, ciò che non sempre è sufficiente, o la luce sulla soluzione in piridina, la quale mostra comparativamente uno speciale potere catalitico. Vedi del medesimo A. [ibidem [4], 41, 1074 (1927)] l'interessante isomerizzazione per la luce:

$$C_6H_4\begin{cases}—CH{=}CH.COOH\\—NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}—CH.OH\\ \quad\;\; \rangle C.COOH\\—N{:}O\end{cases}$$

([14]) Nella mia Nota precedente, di cui ho fatto cenno da principio, ho già proposta questa spiegazione per la formazione di alcuni prodotti: pure qui, come ho fatto notare allora, l'interpretazione risulta anche più semplificata accettando l'ipotesi della bivalenza dei carboni acetilenici.

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}{\equiv}\text{C.CO.OC}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(=\text{O})\text{C.CO.OC}_2\text{H}_5)(\text{N}=\ddot{\text{O}}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{C:O})(\text{C.CO.OC}_2\text{H}_5)(\text{N}\ddot{\text{O}})$$

Mi occupa al presente lo studio della struttura del prodotto secondario incoloro della reazione giacchè l'ho potuto ottenere con buon rendimento impiegando come catalizzatore il p.nitrosofenolo (v. s. annotazione 9). Al breve accenno fatto qui prima intorno alla sua composizione e costituzione è opportuno aggiungere fin da ora un'osservazione da me fatta in queste esperienze e che interessa insieme la sua derivazione quanto i rapporti di questa ricerca con quelle di altri autori in questo campo.

Nel cristallizzare l'etere etilico isatogenico ho trovato che lasciandolo a sè in sol. di etere sia secco, che umido, in recipienti non pieni, alla luce diffusa ed a temperatura ordinaria, esso si trasforma lentamente ed in assai piccola quantità in un prodotto *incoloro* nuovo, differente da quello formatosi in presenza dei nitrosoderivati e di cui sopra. Vi è così da risolvere anche la questione della natura di questo derivato dell'etere isatogenico, pure non conosciuto per quanto so, e che sarà interessante risolvere per sè e per la controversia svoltasi recentemente fra P. Ruggli [15] e G. Heller [16] intorno a nuovi isomeri ottenuti da composti isatogenici [17].

Come appendice a queste ricerche nella parte sperimentale renderò conto brevemente del comportamento che il p.nitrosoanisolo presenta anche con alcuni degli idrocarburi e derivati acetilenici già presi in esame rispetto al nitrosobenzolo e cioè col safrolo, l'etere fenilpropiolico ed il tolano. Com'era del resto presumibile, il comportamento suo è resultato del tutto analogo a quello del nitrosobenzolo.

(15) Ber., 52, 1 (1919) ed Helvetica chim. Acta, 6, 594 (1923). (16) Ber., 55, 474 (1922). (17) Non si può escludere inoltre che, se non le sostanze incolore indicate prima nella Nota, le loro forme più stabili, gialle, che se ne ottengono per azione del calore, come comunicherò fra breve, rientrino nella classe degli isomeri ottenuti da *P. Ruggli* e che pure hanno colore giallo. Finora però non mi è dato di risolvere questa questione anche perchè proprio dagli eteri isatogenici, cioè nel campo attuale delle mie ricerche, questi autori ottennero non isomeri, ma derivati degli isatogeni medesimi di addizione con gli alcooli, nei quali veniva eseguita la reazione.

Porgo vivi ringraziamenti al Sig. Marcello Del Zanna, laureando in Chimica e Farmacia, per l'aiuto prestatomi nell'esecuzione d'una parte delle presenti ricerche ed alla Sig.na Aida Calvani, pure laureanda in Chimica e Farmacia, che collaborò efficacemente per l'altra parte sperimentale di questo lavoro.

Pubblicherò presto su questa Gazzetta la descrizione particolareggiata delle esperienze qui riassunte con quella delle ricerche successive di cui pure riferirò a parte in compendio: ritengo infatti opportuno considerarne poi assieme, comparativamente, i resultati.

Perugia. — Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università. Maggio 1928.

MANCHOT W. — Sul ferro, cobalto e nichel monovalenti.

A proposito delle osservazioni, che L. Cambi (1) fa ai miei lavori sul ferro, cobalto e nichel monovalenti (2) mi permetto di far presente quanto segue:

Il Cambi non conosceva, evidentemente, ancora i miei ultimi (3) esperimenti sul meccanismo di riduzione. Le sue obiezioni sono, così, poco fondate come quelle del Reihlen (4), colle quali il Cambi concorda, senza sapere che io le ho già confutate (5). Perciò espongo il più brevemente possibile.

I miei esperimenti coi mercaptidi del ferro, cobalto e nichel mostrano, che NO stacca dai mercaptidi del tipo $Fe(SC_2H_5)_2$ un resto SC_2H_5 e si addiziona poi al ferro divenuto in tal modo monovalente. Questo meccanismo di riduzione vale per le combinazioni del ferro, nichel e cobalto del tipo $Fe(SR)_2$, dove R significa C_2H_5 o C_6H_5 o SO_3K. Il resto S.R distaccatosi esce sotto la seguente forma R—S—NO. Perciò le osservazioni del Cambi non hanno valore. Non vengono punto in discussione le reazioni, che secondo il Cambi dovrebbero produrre il ferro monovalente e che egli respinge come inverosimili.

(1) Questa Gazzetta, **57**, 536 (1927); Rend. Acc. Lincei, **4**, VI, 491 (1926); **6**, VI, 448 (1927). (2) Ber., **59**, 412, 2445 (1926). (3) Ber., **60**, 2175, 2318 (1927). (4) Ann., **457**, 71 (1927). (5) Ann., **459**, 47 (1927).

Il Cambi trascura anche la completa analogia fra le combinazioni di ferro e nichel di questa specie.

Se nella combinazione del ferro il —NO ammesso dal Cambi nascesse per riduzione del ferro bivalente, trasformandosi questo nella forma trivalente, il nichel bivalente dovrebbe parimenti diventare trivalente nella formazione della combinazione analoga del nichel; e questo naturalmente non è il caso. L'interessante comunicazione del Cambi (1909), che nella decomposizione di un sale di Roussin ha trovato dell'iponitrito [6] per mezzo di $AgNO_3$, mi è purtroppo sfuggita. Anche il Reihlen non l'ha citata. Ma essa non dice niente contro la monovalenza del ferro e nemmeno a favore della formula dell'iponitrito del Cambi. Le combinazioni del ferro monovalente hanno naturalmente una potente facoltà di riduzione che è soltanto mascherata dal legame di NO, ma che deve subito entrare in azione, se viene distrutto il complesso contenente il ferro monovalente, cioè se il ferro si stacca da questo complesso, per esempio per mezzo di $AgNO_3$. Si capisce senz'altro, che in questo ambiente così riduttore può nascere da NO l'acido iponitroso, il quale dunque non ha bisogno di trovarsi già nella combinazione contenente NO.

Anche l'acido nitrico introdotto come $AgNO_3$ potrebbe essere ridotto, poichè dal Cambi non fu constatato dell'iponitrito per mezzo di Ag_2SO_4.

Voglio qui soltanto accennare alle obiezioni da me già fatte altrove contro la formula dell'iponitrito; esse potrebbero facilmente estendersi. Mi preme solamente ricordare, che queste combinazioni allo stato di riposo sviluppano continuamente NO, ciò che dopo alcune settimane o mesi, e più presto ancora nelle combinazioni del nichel, porta alla decomposizione completa. Questo parla assolutamente contro la formula dell'iponitrito data dal Cambi.

Voglio adesso spiegare un malinteso. Non ho eseguito la ricerca spettrometrica dei sali di Roussin per provare l'ipotesi del ferro monovalente fatta con riserva dal Bellucci [7], come il Cambi sembra credere. Per la determinazione della valenza in combinazioni tanto complesse il materiale spettrometrico è veramente ancora troppo piccolo e l'esperienza ancora troppo limitata. Però abbiamo voluto vedere, se il gruppo Fe—NO si comporta qui similmente come in $FeSO_4.NO$ o in tutt'altro modo. E ne ho tratto la conseguenza, che *un* atomo di ferro si comporta similmente, come in $FeSO_4.NO$, dunque assume una posizione particolare in $Fe_4(NO)_7S_3K$. Questa conclusione è confermata anche

(6) Questa Gazzetta, 39, 372 (1909). (7) Questa Gazzetta, 38, 285 (1908).

dal Cambi nonostante ogni polemica. Ma egli va ancora più lontano, trovando che questo singolo atomo di ferro sopprime tutti gli altri nell'effetto sullo spettro.

La nostra ricerca spettrometrica eseguita nel 1923 dovette — per ragioni a noi estranee — contentarsi della misurazione subiettiva. Perciò abbiamo fatto anche la sintesi del sale epta $Fe_4(NO)_7S_3K$ proveniente da $FeSO_4.NO$ e $Fe(NO)_2SK$, la quale sintesi porta per via indipendente e molto più sicura alla stessa conclusione; e io dò più importanza a questa sintesi che alla ricerca spettrometrica.

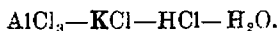
La mia conclusione, che il ferro è monovalente *non* riposava dunque sullo spettro di assorbimento, ma sulla constatazione che NO si comporta come molecola *neutra*: constatazione che risulta colla massima evidenza dai miei numerosi esperimenti sulle combinazioni di CO e NO. Anche poco fa l'equivalenza chimica di CO e NO fu nuovamente confermata dal lavoro di Manchot e Pflaum [8]. Dalle mie suindicate ricerche sul meccanismo di riduzione deriva un ulteriore importante appoggio alla monovalenza. Anche la monovalenza del manganese scoperta da Manchot e Gall [9] dimostra indirettamente la possibilità della monovalenza del ferro come elemento vicino al manganese. Si sono frattanto ottenuti altri risultati, che confermano completamente le ricerche precedenti, e sui quali riferiremo fra qualche tempo.

München. — Technische Hochschule, Anorganisches Laboratorium.

MALQUORI G. — Il sistema $AlCl_3$-KCl-HCl-H_2O fra 0° e 80°.

La possibilità di separazione dei due cloruri di alluminio e di potassio dai liquidi di attacco della leucite secondo il processo Blanc all'acido cloridrico, è basata sulle variazioni di solubilità che i due sali subiscono in funzione della temperatura e dell'acidità del mezzo.

Per rendersi conto esatto dei limiti di questa possibilità, occorre pertanto conoscere il diagramma politermico del sistema:

$$AlCl_3—KCl—HCl—H_2O.$$

(8) Ber., **60**, 2180 (1927). (9) Ber., **60**, 191 (1927); **61**, 1135 (1928).

Alla costruzione di questo diagramma ho dedicato una lunga serie di ricerche che sono venuto pubblicando negli ultimi tempi ([1]).

In questa nota servendomi dei risultati precedentemente comunicati e di altri sui quali riferisco, descrivo il diagramma fra le temperature di 0° e 80°, che rappresenta l'intervallo interessante la pratica del processo di cristallizzazione frazionata.

Descrivo brevemente i metodi sperimentali seguiti per accertare i valori riportati nelle tabelle.

Per l'isoterma a 0° mi son servito di una grossa provetta immersa in un Dewar contenente ghiaccio fondente. Per le temperature di 25° e di 40° le soluzioni e i sali erano contenuti in bottigliette a tappo smerigliato protetto da un cappuccio di vetro a tenuta a smeriglio con il collo della bottiglia; questo cappuccio veniva riempito di paraffina liquida ed aggiustato al collo della bottiglia. Per lo studio delle isoterme a 60° e a 80° ho impiegato tubi chiusi alla lampada che venivano aperti all'atto del prelevamento della soluzione e del corpo di fondo.

L'analisi delle soluzioni quaternarie è stata eseguita dosando il cloro totale, l'alluminio e il potassio; l'acido libero e l'acqua sono stati determinati per differenza.

Per individuare le fasi solide in equilibrio con le soluzioni sature mi sono servito nel maggior numero dei casi del metodo del resto; in altri casi i corpi di fondo sono stati rapidamente separati dalle acque madri ed asciugati per pressione fra carta da filtro o fra placche di porcellana porosa.

I risultati ottenuti sono riportati nelle seguenti tabelle.

Nelle ultime tre colonne di ogni tabella sono indicate le quantità di $AlCl_3$, KCl, HCl per cento di soluto; la composizione delle soluzioni sature è espressa cioè in funzione dei tre componenti disciolti: ($xAlCl_3 + yKCl + zHCl = 100$).

Per la rappresentazione grafica delle diverse isoterme mi sono servito del tetraedro rettangolo di Schreinemakers (fig. 1).

TAB. 1. — **Isoterma a 0°.**

Composizione della soluzione				Fasi solide	Composizione del soluto		
$AlCl_3$ %	KCl %	HCl %	H_2O %		$AlCl_3$ %	KCl %	HCl %
30,25	1,93	—	67,82	$AlCl_3.6H_2O+KCl$	94,12	5,88	—
21,32	0,91	8,72	69,05	»	68,89	2,87	28,24
6,91	0,13	22,97	69,99	»	22,51	0,43	77,06
1,49	0,60	30,12	67,79	»	4,62	1,86	93,52

([1]) Rend. Acc. Lincei, [6], 7, 738, 740, 745 (1928); questa Gazzetta, 57, 661 (1927).

TAB. 2. — **Isoterma a 40°.**

Composizione della soluzione				Fasi solide	Composizione del soluto		
$AlCl_3$ %	KCl %	HCl %	H_2O %		$AlCl_3$ %	KCl %	HCl %
30,28	4,35	—	65,37	$AlCl_3.6H_2O + KCl$	87.44	12,56	—
21,33	3,10	8,03	67,54	»	65,71	9,55	24,74
2,31	1.51	27,70	68,48	»	7,32	4,79	87,89
0,60	0,93	31,25	67,82	»	1,84	2,83	95,33

TAB. 3. — **Isoterma a 60°.**

Composizione della soluzione				Fasi solide	Composizione del soluto		
$AlCl_3$ %	KCl %	HCl %	H_2O %		$AlCl_3$ %	KCl %	HCl %
30,85	4,96	—	64,19	$KCl + AlCl_36H_2O$	86,15	13,85	—
12,51	2,57	15,91	69,01	»	40,37	8,29	51,34
4,39	2,35	26,61	66.65	»	13,32	7,13	79,55
0,11	1,34	33,7	64,85	»	0,31	3,81	95,88

TAB. 4. — **Isoterma a 80°.**

Composizione della soluzione				Fasi solide	Composizione del soluto		
$AlCl_3$ %	KCl %	HCl %	H_2O %		$AlCl_3$ %	KCl %	HCl %
31,15	5,12	—	63,73	$KCl + AlCl_3.6H_2O$	85,88	14,22	—
15,34	3,92	11,28	69,46	»	50,23	12,84	36,93
7,91	2,08	23,04	66.97	»	23,95	6,29	69,76
5,23	2,88	27,31	64,58	»	14,77	8,13	77,10

Dall'esame delle diverse isoterme risulta una notevole semplicità di rapporti in quanto gli unici solidi a contatto con le soluzioni sature, per tutte le condizioni studiate, risultano essere soltanto KCl e $AlCl_3.6H_2O$. Si vede inoltre che la superficie delle soluzioni sature di $AlCl_3.6H_2O$ si va allargando di mano in mano che cresce la temperatura.

* * *

La conoscenza di questi dati, e i diagrammi tracciati per le diverse isoterme permettono di stabilire a mezzo di opportuna costruzione grafica la composizione di una soluzione, $xA + yB + zC + H_2O = 100$ satura rispetto a C e avente un rapporto costante $\frac{xA}{yB}$, quando si ammetta, e l'andamento regolare delle curve consenta questa ammissione, che le curve di saturazione ai diversi tenori di B sieno simili a quelle che si hanno per il sistema ternario A—C—H_2O.

Si tratta infatti (fig. 2) di determinare il punto di incontro M della superficie delle soluzioni sature di C, con la retta che unisce il vertice C del tetraedro ed il punto P del piano A.B.H_2O, punto che ha per coordinate xA e yB, essendo $\frac{xA}{yB}$ il rapporto stabilito.

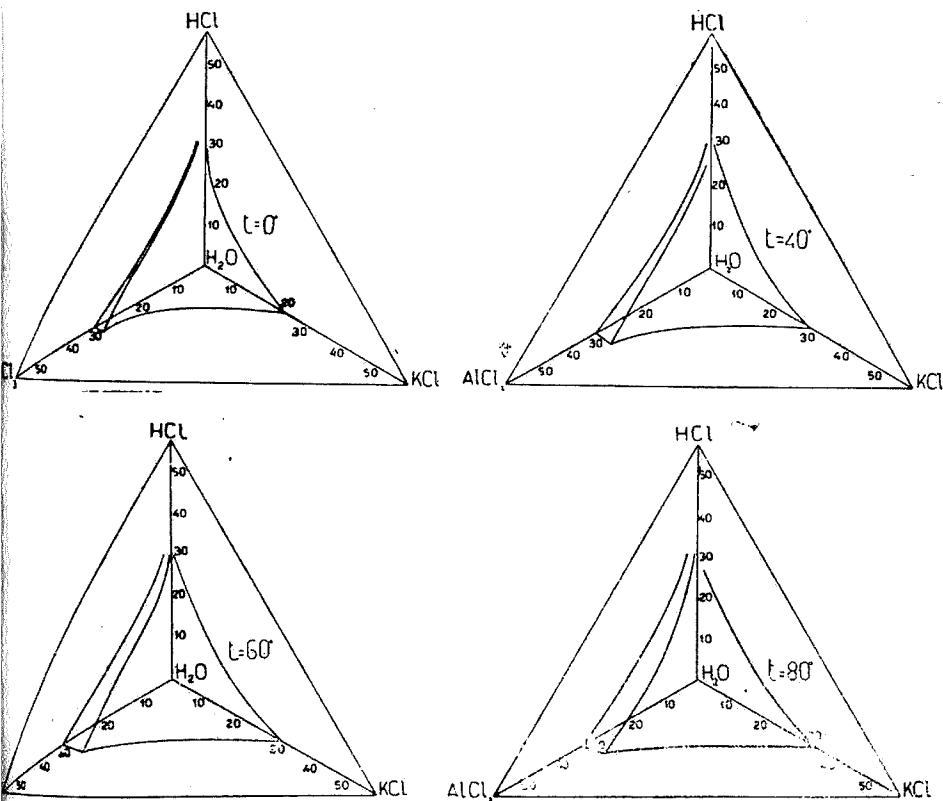



Fig. 1.

Il punto M sarà dato evidentemente dall'incontro della retta PC con l'intersezione MN del piano che passa per PC e per la sua proiezione P'C, con la superficie delle soluzioni sature di C.

Il procedimento applicato per una delle isoterme è indicato nella fig. 2.

Ho potuto così calcolare alle temperature indicate nella tabella seguente la composizione delle soluzioni sature di KCl che presentano un rapporto $\frac{AlCl_3}{HCl} = 2,5$ che è all'incirca il rapporto nel quale i due

componenti si trovano durante la cristallizzazione del cloruro potassico nel processo Blanc.

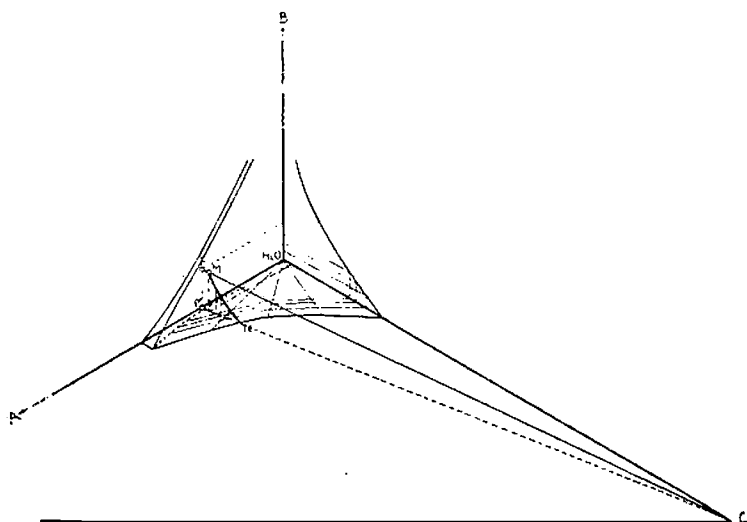



Fig. 2.

Tab. 5.

	HCl %	KCl %	$AlCl_3$ %	H_2O %
A 0°	8,1	0,8	20,6	70,5
a 25°	7,8	3,9	19,9	68,4
a 40°	7,6	6,2	19,5	66,7
a 60°	7,4	8,1	19,0	65,5
a 80°	7,2	11,0	18,5	63,3

* * *

Per la costruzione del diagramma politermico mi sono servito del prisma triangolare, la cui proiezione sulla faccia KCl—$AlCl_3$ e quindi sul piano verticale è riprodotta nella fig. 3.

I vertici del triangolo base del prisma indicano i tre componenti del soluto: KCl, $AlCl_3$, HCl, in altezza sono riportate le temperature.

Nell'interno del prisma sono tracciate le isoterme alle temperature di 0°, 25°, 40°, 60°, 80°.

La sovrapposizione delle diverse isoterme fornisce la superficie riprodotta nel diagramma.

Ogni punto di questa superficie rappresenta i rapporti KCl, $AlCl_3$, HCl per le soluzioni sature rispetto ai due sali.

Lo spazio a destra della superficie rappresenta invece i rapporti delle soluzioni sature rispetto ad $AlCl_3.6H_2O$, e quello a sinistra delle soluzioni sature rispetto a KCl.

Fig. 3.

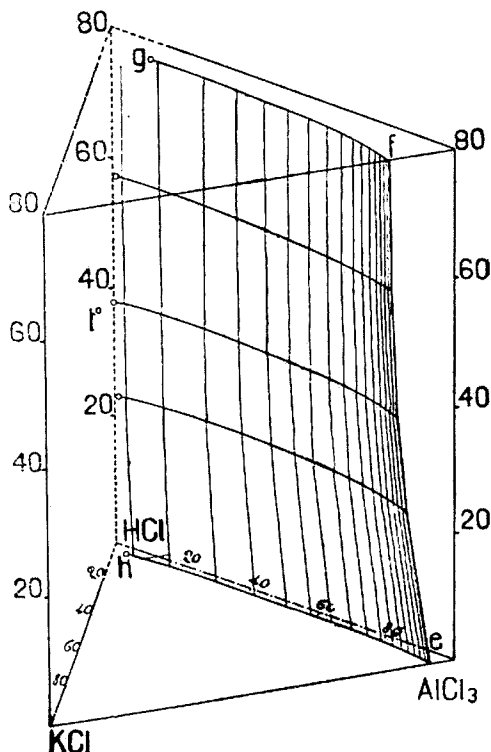
Questa maniera di rappresentazione utile a molti fini, esclude dal prendere in considerazione uno dei componenti: nel nostro caso l'acqua. Volendo comprendere anche questa si può far ricorso alla rappresentazione nel piano proposta da Lodocnikow [2].

Secondo questo autore ogni composizione quaternaria può rappresentarsi a mezzo di un vettore nell'interno di un quadrato A, B, C, D, fig. 4.

La posizione del vettore *b* nell'interno del quadrato determina la composizione quaternaria $a + b + c + d = 100 = AB$.

Nella fig. 4 è riportata l'isoterma a 25° del nostro sistema: la parte tratteggiata indica la zona delle soluzioni quaternarie sature dei due sali.

Le composizioni delle soluzioni sature ternarie sono riprodotte nella maniera seguente;

1. $AlCl_3$—HCl—H_2O, con vettori la cui estremità di sinistra è sul lato AC e le estremità di destra sono riunite dalla curva punto e linea.

[2] Z. an. allg. Chem., 151, 185 (1926) e 169, 177 (1928).

2. $KCl-HCl-H_2O$, con punti nell'interno del quadrato. Nella figura i diversi punti per l'isoterma a 25° di questo sistema sono uniti mediante una tratteggiata.

3. $AlCl_3-KCl-H_2O$, con segmenti sul lato AB, del quadrato; per semplicità non è stato indicato nella figura.

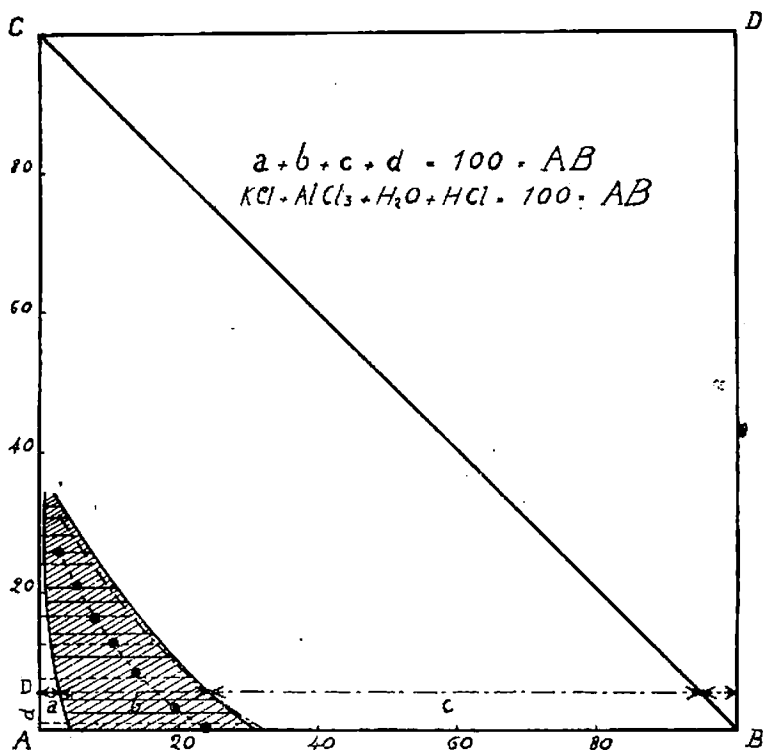



Fig. 4.

La solubilità del cloruro di alluminio esaidrato è rappresentata da un vettore sul lato AB la cui estremità di sinistra è in A, quella del cloruro di potassio da un punto su questo lato.

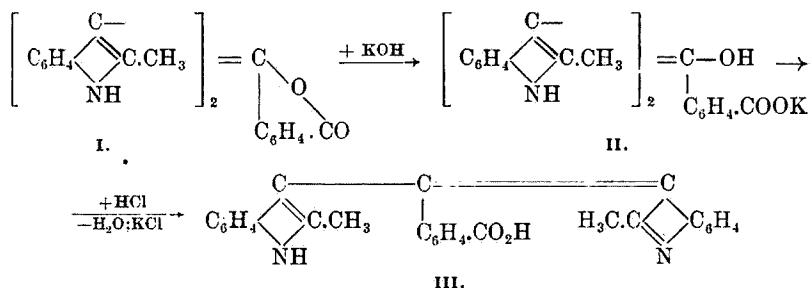
La rappresentazione precedentemente descritta permette, quando sia tracciata nell'interno del quadrato la superficie figurativa delle soluzioni quaternarie sature di due sali, di determinare rapidamente la composizione di una soluzione con il d $^0/_0$ di HCl. Basta infatti dal punto D sul lato AC condurre la parallela al lato AB: il segmento *a* dà la percentuale di KCl, i segmenti *b* e *c* le percentuali rispettivamente di $AlCl_3$ e di H_2O.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

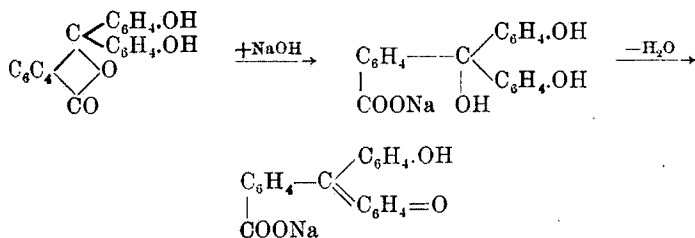
ODDO Bernardo. — Sintesi per mezzo dei magnesilpirroli. - Serie 2ª - Nota XII. Indolftaleina.

Poco tempo addietro ho dimostrato [1] che la reazione del cloruro di ftalile sul magnesilmetilchetolo si svolge con formazione della corrispondente ftaleina del metilchetolo. Se si tratta questa (I) con potassa alcoolica e poi con etere precipita una bellissima sostanza giallo-oro di aspetto setaceo, molto brillante, che ho indicata col nome di *giallo di metilchetolo* (II) ed è il sale potassico della metilchetolftaleina, ma nella sua forma indoleninica; acidificando infatti si ha l'acido libero (III) che è colorato in rosso:

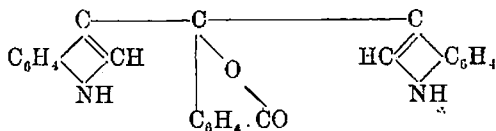
$$\left[C_6H_4 \langle C{-} , NH \rangle C.CH_3 \right]_2 = C \langle O , C_6H_4.CO \rangle \quad (I) \quad \xrightarrow{+KOH} \quad \left[C_6H_4 \langle C{-} , NH \rangle C.CH_3 \right]_2 = C(OH)-C_6H_4.COOK \quad (II) \quad \longrightarrow$$

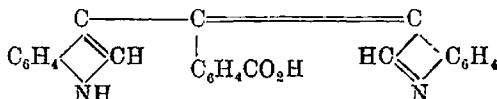
$$\xrightarrow[-H_2O;KCl]{+HCl} \quad C_6H_4 \langle C , NH \rangle C.CH_3 \;—\; C(C_6H_4.CO_2H) \;=\; C \langle C_6H_4 , N \rangle C.CH_3 \quad (III)$$

Con prodotti quindi tutti isolabili si riproduce nettamente e meglio ancora che con la pirrolftaleina [2] l'ipotetica e ben nota equazione di trasformazione, in ambiente alcalino, della ftaleina del fenolo dalla formola lattoide incolora in chinoide colorata:

$$C_6C_4 \langle C(C_6H_4.OH)_2 , CO \rangle O \quad \xrightarrow{+NaOH} \quad C_6H_4(COONa)-C(OH)\langle^{C_6H_4.OH}_{C_6H_4.OH} \quad \xrightarrow{-H_2O}$$

$$C_6H_4(COONa)-C\langle^{C_6H_4.OH}_{C_6H_4=O}$$

[1] *B. Oddo*, Atti Acc. Lincei, I, 236 (1925); questa Gazzetta, 54, 437 (1926).
[2] *B. Oddo* e *F. Tognacchini*, questa Gazzetta, 43, I, 265 (1923).

Facendo ora agire lo stesso cloruro d'acido sul magnesilindolo ho ottenuto un prodotto della formola $C_{24}H_{16}N_2O_2$, che corrisponde per una molecola analoga a quella della metilchetolftaleina e cioè al lattone dell'acido diindilfenilcarbinolo-o-carbonico o indolftaleina:

$$
\begin{array}{ccccc}
C & \text{---} & C & \text{---} & C \\
C_6H_4\langle\rangle CH & & | \;\; \diagdown O & & HC\langle\rangle C_6H_4 \\
NH & & | \;\;\;\; \diagdown & & NH \\
 & & C_6H_4\,.\,CO & &
\end{array}
$$

Come la metilchetolftaleina, l'indolftaleina si scioglie pure a freddo, per quanto un po' stentatamente, negli idrati alcalini diluiti, ed in seguito a tale trattamento si passa all'acido corrispondente:

$$
\begin{array}{ccccc}
C & \text{---} & C & = & C \\
C_6H_4\langle\rangle CH & & | & & HC\langle\rangle C_6H_4 \\
NH & & C_6H_4CO_2H & & N
\end{array}
$$

cioè all'isomero indoleninico, ed è sotto questa forma che si riesce, come vedremo tosto, a separare la maggior parte del prodotto di reazione.

* * *

Aggiungendo il cloruro di ftalile (gr. 2,5) diluito con etere anidro sulla soluzione eterea di magnesilindolo (ottenuta da gr. 0,60 di magnesio, gr. 2,8 di bromuro di etile e gr. 2,7 di indolo) si produce un precipitato color rosso ciliegia che si deposità in parte aderente alle pareti del pallone.

Riscaldai a b. m. per mezz'ora e dopo raffreddamento, decomposi con ghiaccio. Ottenni così una parte acquosa incolora a debole reazione acida, una parte eterea colorata in bruno, ed una parte insolubile in acqua e etere, colorata in rosa scura.

Separato il residuo insolubile, e poi la parte eterea dall'acquosa, esaurii quest'ultima con altro etere.

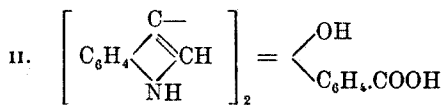
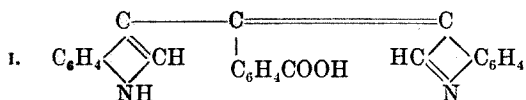
Parte eterea. — Dopo aver eliminato, per distillazione, la maggior parte del solvente ottenni per raffreddamento una massa di aspetto pecioso, di color violetto scuro, che riuscii a trasformare in prodotto secco, friabile, mediante ripetuti lavaggi con ligroina bollente. La sostanza è solubile a freddo in alcool metilico ed etilico, acetone, insolubile anche

a caldo in benzolo, ligroina, benzina ed etere di petrolio. Purificata due volte per precipitazione dall'etere acetico ed etere di petrolio fonde a 138° ed è quasi completamente solubile a freddo negli idrati e nei carbonati alcalini, impartendo al liquido colorazione giallo aranciata. Per purificarla ulteriormente la sciolsi in piccola quantità di idrato sodico al 10 %, separai per filtrazione una piccola parte di color giallo-bruno, rimasta insolubile, e acidificai la soluzione limpida con acido solforico diluito; ottenni così un precipitato di color rosa carico a p. f. 145°. Tale punto di fusione è rimasto invariato ripetendo il trattamento con idrato sodico e acido solforico, e purificando successivamente sciogliendo il prodotto in etere acetico e versandolo poi in etere di petrolio.

		C	H	N
	trov. %:	C 79,01;	H 4,13;	N 7,76;
per $C_{24}H_{16}O_2N_2$	calc. :	79,14;	4,31;	7,94;
per $C_{24}H_{18}O_3N_2$	» :	78,69;	4,89;	7,33.

Corrisponde quindi alla formula (I) anzichè alla (II):

I. C_6H_4⟨C(CH)NH⟩ — C(=) (C_6H_4COOH) = C⟨C(HC)N⟩C_6H_4

II. $\left[C_6H_4\langle C(CH)NH \rangle \right]_2 = C \langle {OH \atop C_6H_4.COOH}$

Il prodotto ottenuto cioè non è l'acido diindolilfenilcarbinolo o.carbonico, bensì l'acido indolilindolidenfenilmetano o.carbonico che è poi un isomero della indolftaleina a formola lattoide.

Ciò è confermato sopratutto dal fatto, che il prodotto, che, come si è detto, è solubile negli idrati e carbonati alcalini, si scioglie anche abbastanza facilmente in HCl conc. con colorazione violetta. La soluzione cloridrica per azione di un riducente (zinco in polvere) si decolora completamente, per formazione del leucoderivato, e ridà la colorazione primitiva per successiva aggiunta di un ossidante anche blando, come il cloruro ferrico.

Se si tratta poi l'acido predetto in soluzione nell'etere anidro con HCl gassoso fornisce un monocloridrato.

Inoltre la soluzione idroalcoolica del prodotto con poche gocce di soluzione di $AgNO_3$ e una goccia di NH_3 fornisce un precipitato aranciato solubile in notevole eccesso di NH_3 con colorazione gialla, e versando del cloruro di fenildiazonio su una soluzione del prodotto in idrato alcalino, precipita il prodotto di copulazione, di color rosso mattone.

Dell'acido indolilindolidenfenilmetano o.carbonico, ho anche preparato il sale di ammonio, ch'è però facilmente idrolizzabile; l'idrolisi è completa se si evapora la soluzione ammoniacale a b. m., si effettua parzialmente se l'evaporazione si fa avvenire nel vuoto, su acido solforico.

La soluzione acquosa del sale di ammonio trattata con i comuni sali di metalli pesanti, non dà alcun precipitato; solo con acetato di piombo si ha un precipitato amorfo bianco.

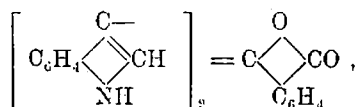
Parte insolubile. — Il residuo rimasto insolubile in acqua e in etere (dopo aver decomposto con ghiaccio il prodotto di reazione tra magnesilindolo e cloruro di ftalile) non aveva allo stato grezzo un punto di fusione netto. Era insolubile in ligroina ed etere di petrolio, pochissimo solubile in benzolo bollente, solubile a caldo nell'alcool etilico. Cristallizzato da quest'ultimo solvente in presenza di acqua, il punto di fusione si innalzò progressivamente da intorno a 130° a intorno a 226°, ma anche dopo 14 cristallizzazioni non aveva ancora un punto di fusione costante. Si presentava ancora sotto forma polverulenta, di colore rosso mattone, solubile negli idrati alcalini a freddo solo parzialmente. Pensando allora che si trattasse di una miscela di due sostanze, ho trattato tutto il prodotto a freddo con NaOH al 10 %; ho separato per filtrazione la parte rimasta insolubile e che costituiva la maggior parte del prodotto impiegato, ed ho acidificato il filtrato con acido solforico diluito. Ottenni un precipitato di color rosa carico che, lavato fino a scomparsa della reazione acida nelle acque di lavaggio, essicato e purificato da etere acetico ed etere di petrolio, aveva un punto di fusione di 145°. Era quindi costituito da acido indolilindolidenfenilmetano.o.carbonico.

La parte insolubile a freddo negli idrati alcalini venne ulteriormente cristallizzata da una miscela di benzolo e alcool (molto benzolo e poche gocce di alcool etilico); ottenni un prodotto a punto di fusione di 286°,5 ed allo stesso composto pervenni cristallizzando nello stesso modo il prodotto rimasto insolubile dopo aver trattato l'acido indolilindolidenfenilmetano.o.carbonico impuro con idrato alcalino. La sostanza si presenta sotto forma di cristalli aghiformi, di color giallo-bruno, solubilissimi in alcool etilico e metilico, insolubile in benzolo.

trov. %: N 7,81;

per $C_{24}H_{16}O_2N_2$ calc. : 7,94.

È quindi indolftaleina, lattoide:

$$\left[C_6H_4 \langle \overset{C-}{\underset{NH}{\diamond}} \rangle CH \right]_2 = C \langle \overset{O}{\underset{C_6H_4}{\diamond}} \rangle CO ,$$

così come risulta dal già esposto comportamento con gli alcali.

Si è già ricordato come dalla metilchetolftaleina si passi al giallo di metilchetolo; operando nelle stesse condizioni non si riesce a separare un prodotto similare coll'indolftaleina.

AZIONE DELL'HCl GASSOSO SULL'ACIDO INDOLILINDOLIDENFENILMETANO.O.CARBONICO. — In una soluzione nell'etere anidro dell'acido ho fatto passare una corrente di HCl gassoso e secco. La colorazione del liquido dapprima leggermente rosea, diventa subito rossa-violacea e dopo qualche minuto si forma un precipitato rosso-minio; questo a poco a poco si discioglie tanto che dopo aver fatto passare per mezz'ora la corrente di HCl, si ha una soluzione limpida colorata in rosso-ciliegia, e tale rimane continuando a fare passare la corrente di acido per altre due ore.

Il liquido etereo fu fatto indi evaporare nel vuoto su acido solforico in presenza di acido solforico.

Gr. 0,1020 del residuo ottenuto, disciolto in acqua contenente poco alcool, venne titolato con KOH $^{N}/_{10}$ usando come indicatore la fenolftaleina. Furono impiegati per la neutralizzazione cc. 2,50 di KOH $^{N}/_{10}$ corrispondenti a gr. 0,0091150 di HCl.

trov. %: 8,93;
per $C_{24}H_{16}N_2O_2$.HCl calc. : 9,10.

Pavia. — Istituto Chimico-farmaceutico della R. Università. Giugno 1928.

ODDO Bernardo e MINGOIA Quintino. — Sull'apertura del nucleo gliossalinico. - Nota II.

In una Nota preliminare dallo stesso titolo [1] abbiamo accennato ad alcune nostre esperienze, secondo le quali ci si poteva ritenere autorizzati a non più accogliere, od almeno limitatamente, una delle proprietà della gliossalina, ritenuta finora fra le caratteristiche, quella cioè della facile apertura del suo anello pentatomico.

Data tuttavia l'importanza del fatto, ed anche la notorietà degli Autori che di tale argomento si sono occupati, abbiamo ritenuto dove-

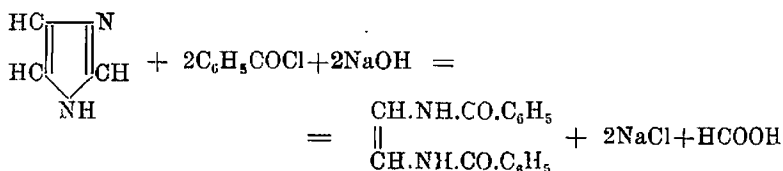
(1) Questa Gazzetta, 56, 958 (1926).

roso da parte nostra non solo di ripetere le esperienze da noi già eseguite, ma di aggiungerne delle nuove sia a sostegno di esse, sia usando altri cloruri acidi e, superando anzitutto difficoltà non lievi per prepararci della gliossalina, che in commercio non ci è stato possibile di trovare, siamo ora in grado di riferire in esteso sulle prime ricerche come sulle successive, e di dimostrare come effettivamente la pretesa apertura del nucleo della gliossalina mediante il cloruro di benzoile debba essere cancellata fra le notizie che riguardano tale sostanza, e che essa invece si compie per azione di altri cloruri acidi, ma non con tutti.

* * *

È noto che fu appunto facendo agire, per il primo, il cloruro di benzoile sulla gliossalina, e nelle condizioni di benzoilizzazione indicate da Schotten e Baumann, che Bamberger e Berlè ([2]) ammisero che si verifichi l'apertura dell'anello imidazolico, secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} HC\text{—}N \\ HC \quad CH \\ \quad NH \end{array} + 2C_6H_5COCl + 2NaOH =$$

$$= \begin{array}{l} CH.NH.CO.C_6H_5 \\ \| \\ CH.NH.CO.C_6H_5 \end{array} + 2NaCl + HCOOH$$

Nella reazione cioè vi piglierebbe parte l'idrato alcalino ed, assieme a cloruro sodico e ad acido formico, si formerebbe dell'etilendiammina, la quale rimarrebbe benzoilata simmetricamente.

Questo il dato ritenuto confermato dall'esperienza, ma prima di passare a confutarlo, riteniamo che non sarà priva d'interesse una breve esposizione di alcuni fatti che erano noti, già fin d'allora, per prodotti similari, in quanto che dal loro esame ci sembra che potranno meglio essere apprezzate le conclusioni alle quali noi siamo ora pervenuti.

I primi studi sull'acilazione del nucleo immidazolico risalgono al 1877, ad un'epoca cioè in cui la costituzione della gliossalina non era bene determinata e non si sapeva ancora se si dovesse comprendere questa sostanza fra le basi primarie, secondarie o terziarie. Appunto per stabilire ciò G. Wyss ([3]), generalizzando il metodo con cui qualche

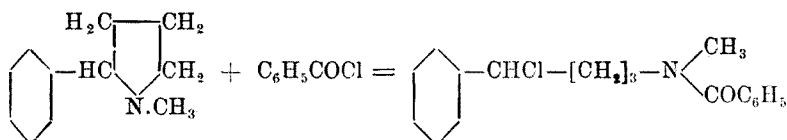
([2]) Ann., 273, 269 (1893). ([3]) Ber., 10, 1365 (1877).

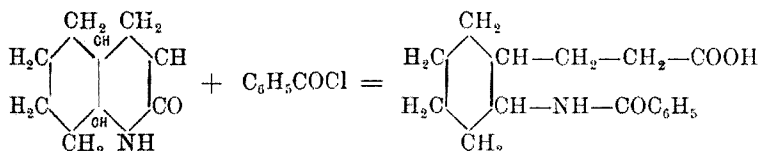
anno prima Hoffmann (4) aveva con successo separato la mono- dalla dimetilanilina, cercò di fare reagire la gliossalina con cloruro di acetile, con anidride acetica e con cloruro di benzoile.

Tutte le prove ebbero esito negativo, ma tali risultati non furono ritenuti una conferma dell'assenza del gruppo immidico; infatti altre sostanze di struttura ben nota offrono la stessa resistenza all'acilazione.

Successivamente O. Wallach (5), seguendo il metodo Schotten-Baumann, ritentò la benzoilazione della gliossalina, ma ottenne un prodotto che, analizzato dai suoi collaboratori F. Rung e M. Behrend, diede valori intermedî fra quelli richiesti dalla mono- e dalla dibenzoilgliossalina. Wallach però interruppe le sue ricerche, perchè nel frattempo Bamberger, rendendo noti i suoi studi sui benzimmidazoli, asseriva fra l'altro che il nucleo di questi composti si apre per benzoilazione (6). Così il benzimmidazolo, anzichè fornirgli il corrispondente benzoilderivato, gli aveva dato un prodotto che potè essere riconosciuto per dibenzoil-o.fenilendiammina, identica a quella già riportata in letteratura.

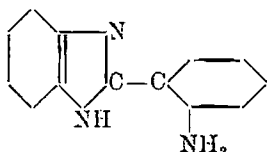
L'interessante reazione trovò intanto accoglimento da parte di tutti, confermata come venne, in certo modo e quasi nel contempo, dall'apertura, ottenuta pure durante il processo di benzoilazione, di altri nuclei, come quello pirrolidinico della nicotina (7):

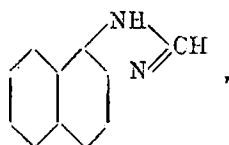
$$C_5H_4N{-}HC\langle CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}N.CH_3\rangle + C_6H_5COCl = C_5H_4N{-}CHCl{-}[CH_2]_3{-}N\begin{matrix}CH_3\\ COC_6H_5\end{matrix}$$

e quello esagonale della ottoidrossichinolina (8):

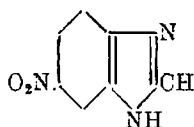
$$C_9H_{15}NO\ (H_2C, H_2C, CH_2, CH_2, CH, CH, CH, CO, NH) + C_6H_5COCl = \begin{matrix}H_2C{-}CH_2{-}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH\\ H_2C{-}CH_2{-}CH{-}NH{-}COC_6H_5\end{matrix}$$

(4) Ber., 6, 524 (1873). (5) Ann., 271, 28 (1892). (6) Ber., 25, 269 e 278 (1892).
(7) Il primo a trattare con cloruro di benzoile la nicotina fu *A. Etard* [Comp. rend., 117, 170 e 278 (1893)], ed il prodotto ottenuto, che fu isolato come cloroplatinato, fu in principio ritenuto un vero benzoilderivato. Si deve invece a *Pinner* [Ber., 27, 1055 e 2861 (1894)] l'avere dimostrata l'apertura dell'anello pirrolidinico.

benzoilazione che nel primo caso è stata operata all'elevata temperatura di ebollizione del cloruro di benzoile (p. e. 198°). Tuttavia non passò molto tempo per vedere comparire delle notizie discordanti.

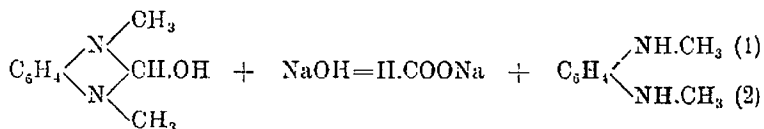
S. Niementowski ([9]), benzoilando col noto metodo il μ-o.amminofenilbenzimmidazolo:

$$C_6H_4\begin{matrix} N \\ NH \end{matrix}C-C_6H_4NH_2$$

e i suoi omologhi, ottenne dei semplici benzoilderivati, rimanendo il loro nucleo inalterato. Successivamente O. Fischer ([10]) dimostrò che l'apertura dell'anello immidazolico non si effettua neppure nell'α.β-naftimmidazolo:

$$C_{10}H_6\begin{matrix} NH \\ N \end{matrix}CH\ ,$$

il quale per benzoilazione fornisce un monobenzoilderivato; e ad analoghe conclusioni pervennero più tardi O. Kym e L. Ratner ([11]) studiando alcuni derivati μ.sostituiti del m.nitrobenzimmidazolo:

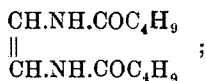
$$O_2N.C_6H_3\begin{matrix} N \\ NH \end{matrix}CH$$

e precisamente il μ.cloro-, μ.metil- ed il μ.idrossibenzimmidazolo.

D'altra parte lo stesso Fischer ([12]) faceva osservare che il nucleo gliossalinico si può aprire anche per idrolisi degli N.alchilimmidazoloni; così l'N.dimetilbenzimmidazolone viene facilmente decomposto dagli idrati alcalini in acido formico e dimetil o.fenilendiammina simmetrica:

$$C_6H_4\begin{matrix} N(CH_3) \\ N(CH_3) \end{matrix}CH.OH + NaOH = H.COONa + C_6H_4\begin{matrix} NH.CH_3\ (1) \\ NH.CH_3\ (2) \end{matrix}$$

([8]) Ber., 27, 1475 (1894). ([9]) Ber., 32, 1456 (1890). ([10]) Ber., 34, 930 (1901). ([11]) Ber., 45, 3238 (1912). ([12]) Ber., 38, 320 (1905).

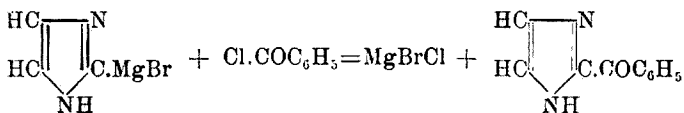
Ma anche in questo caso la reazione non è d'indole generale.

Recentemente infine Windaus, Dorries e Jensen ([13]), trattando l'immidazolo con cloruro d'isovalerile in soluzione d'idrato potassico, hanno ottenuto il biisovalerildiamminoetilene:

$$\begin{array}{l} CH.NH.COC_4H_9 \\ \| \\ CH.NH.COC_4H_9 \end{array} ;$$

ed a prodotti analoghi dicono di essere pervenuti effettuando analoghe reazioni col dimetil 4(5) immidazolo, con l'istamina, ecc. Risulta pertanto già evidente, da queste notizie, che la reazione di Bamberger e Berlè ha valore solo in determinati casi, ed indicarla, come qualche chimico ha creduto di fare ([14]), addirittura quale mezzo diagnostico per il riconoscimento di un nucleo immidazolico, sembra già non esatto. Ma altre limitazioni si dovranno apportare.

* * *

Si è già ricordato che fu facendo agire il cloruro di benzoile sulla magnesilgliossalina, in ambiente di etere anidro, allo scopo d'ottenere un monobenzoilderivato dell'imidazolo, secondo la seguente equazione:

$$\begin{array}{l} HC\!\!=\!\!=\!\!N \\ HC \quad C.MgBr \\ \quad NH \end{array} + Cl.COC_6H_5 = MgBrCl + \begin{array}{l} HC\!\!=\!\!=\!\!N \\ HC \quad C.COC_6H_5 \\ \quad NH \end{array}$$

che ottenemmo un composto avente lo stesso punto di fusione del dibenzoildiamminoetilene. Sorpresi da questo fatto ci proponemmo allora di confermare anzitutto l'identità del prodotto trovato con quello ottenuto da Bamberger e Berlè e, in un secondo tempo, di stabilire se detti composti, una volta riconosciuti uguali, corrispondessero a una monobenzoilgliossalina piuttosto che al dibenzoildiamminoetilene.

Abbiamo allora benzoilato la gliossalina seguendo il metodo di Bamberger e Berlè, ed il prodotto ottenuto, messo a confronto con quello avuto per mezzo del magnesilderivato dell'immidazolo, si mostrò iden-

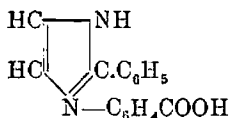
([13]) Ber., 54, 2745 (1921). ([14]) *Windaus* e *Knop*, Ber., 38, 1169 (1905).

tico non solo nel punto di fusione, ma anche nei caratteri di solubilità ed in tutto il suo comportamento chimico, come pure all'esame cristallografico, gentilmente eseguitoci dal compianto prof. L. Brugnatelli, già Direttore dell'Istituto di Mineralogia di questa Università.

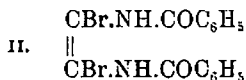
Procedemmo quindi all'analisi elementare di ambedue le sostanze ed i valori corrisposero alla formola grezza $C_{10}H_8N_2O$, ch'è quella di una monobenzoilgliossalina, e non alla molecola del dibenzoildiamminoetilene $C_{16}H_{14}N_2O_2$. Non rimaneva quindi più dubbio che anche l'azione del cloruro di benzoile sulla gliossalina in ambiente alcalino si dovesse esplicare nel senso da noi previsto e non secondo l'equazione indicata da Bamberger e Berlè. Ma abbiamo voluto avere altre conferme ed abbiamo studiato l'azione degli alcali su detto prodotto, poi quella del bromo e per ultimo quella di altri cloruri acidi sulla magnesilgliossalina.

Se il prodotto fosse effettivamente a tipo uretanico, riesce ovvio che per l'azione degli alcali, anche diluiti, dovrebbe facilmente saponificarsi. Abbiamo osservato invece che il composto resiste benissimo all'azione degli idrati alcalini anche in soluzione seminormale e bollente come richiede la costituzione chetonica e a nucleo chiusa.

È strano che tale resistenza alla saponificazione fu notata anche da Bamberger [15], ma egli se ne avvalse per dimostrare che al supposto dibenzoildiamminoetilene non fosse possibile assegnare una struttura diversa, quale ad esempio quello di un benzoato di fenilimmidazolo:

HC——NH
HC   C.C_6H_5
 N—C_6H_4COOH

Per studiare l'azione del bromo abbiamo fatto agire questo sul prodotto in quistione in soluzione in etere anidro. Le analisi del nuovo prodotto ottenuto e le determinazioni di peso molecolare, eseguite sia col metodo crioscopico che con quello ebulluoscopico, ci hanno fornito costantenmente valori corrispondenti alla formola I anzichè alla II:

I. BrC——N
BrC   C.COC_6H_5
 NH

II. $CBr.NH.COC_6H_5$
||
$CBr.NH.COC_6H_5$

Stabiliti pertanto questi fatti, che non lasciavano più dubbio sulla natura del prodotto di benzoilizzazione della gliossalina, abbiamo vo-

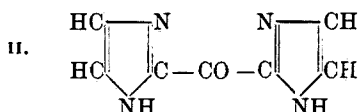
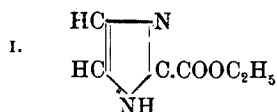
(15) Ann., 273, 358 (1893).

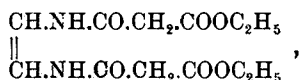
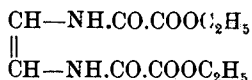
luto studiare, come si è accennato, anche il comportamento di altri cloruri acidi sulla magnesilgliossima ed abbiamo scelto il cloruro d'acetile, l'etere clorocarbonico, il cloruro di carbonile, il cloruro d'etilossalile e quello di etilmalonile. Rimandando per maggiori notizie alla seguente Nota, diciamo qui che abbiamo potuto stabilire il seguente interessante comportamento:

1. Il cloruro di acetile (e così pure la sua anidride e l'acetato di etile che abbiamo pure sperimentato) sono nelle più svariate condizioni di mezzo solvente e di temperatura senza alcuna azione sulla magnesilgliossalina.

2. L'etere clorocarbonico invece, e così pure il cloruro di carbonile, reagiscono con la magnesilgliossalina per fornire dei prodotti a nucleo chiuso e precisamente l'etere etilico di un acido immidazolcarbonico della formola I ed un dimmidazolichetone della formola II:

I.
```
HC——N
‖    |
HC   C.COOC2H5
  \ /
  NH
```

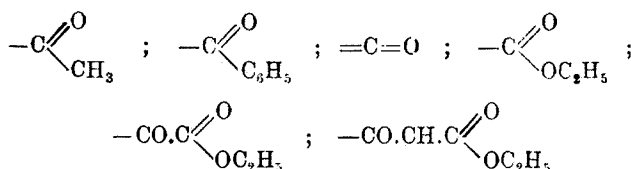
II.
```
HC——N        N——CH
‖    ‖       ‖    ‖
HC   C—CO—C   CH
  \ /       \ /
  NH         NH
```

3. Contrariamente ancora a quanto sopra, il cloruro di etilossalile e così puse quello di etilmalonile reagiscono con la magnesilgliossalina, però non conducono a prodotti a nucleo chiuso, ma aperto:

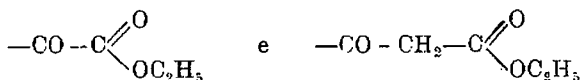
$$\begin{matrix} CH—NH.CO.COOC_2H_5 \\ \| \\ CH—NH.CO.COOC_2H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH.NH.CO.CH_2.COOC_2H_5 \\ \| \\ CH.NH.CO.CH_2.COOC_2H_5 \end{matrix},$$

come risulta sia dalle analisi, sia dal loro comportamento.

Essi infatti, contrariamente a quanto abbiamo visto nel caso del prodotto che si ottiene con cloruro di benzoile, vengono decomposti dagli alcali bollenti.

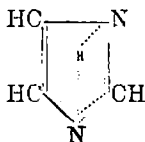
Con questi due ultimi acidi quindi si ha effettivamente l'apertura del nucleo, così come avviene col cloruro di isovalerile, ma se da questi dati di fatto si vuole passare a trovare una spiegazione di questo comportamento certamente strano, non esitiamo a dire che non è facile trovarla. Mettendo infatti a confronto, come prima ovvia idea, i diversi radicali acidi da noi usati:

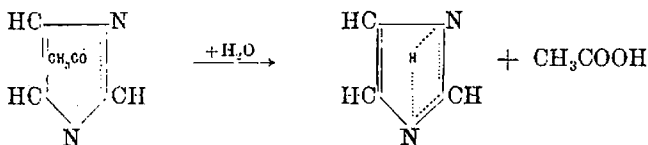
$$-C\begin{smallmatrix}//O \\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix} \; ; \; -C\begin{smallmatrix}//O \\ \diagdown C_6H_5\end{smallmatrix} \; ; \; =C=O \; ; \; -C\begin{smallmatrix}//O \\ \diagdown OC_2H_5\end{smallmatrix} \; ;$$

$$-CO.C\begin{smallmatrix}//O \\ \diagdown OC_2H_5\end{smallmatrix} \; ; \; -CO.CH.C\begin{smallmatrix}//O \\ \diagdown OC_2H_5\end{smallmatrix}$$

non si trova una differenza tale che ne giustifichi il diverso comportamento, a meno che non si voglia pensare da una parte ad una probabile influenza, sul carbonile acido, degli idrogeni metilici nel caso del cloruro di acetile, che scompare col cloruro di benzoile e con quello di carbonile e con l'etere clorocarbonico, e dall'altra ad una pure diversa influenza sempre sul carbonile acido, dei due residui analoghi:

$$-CO-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix} \quad e \quad -CO-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}$$

dei quali non si ha riscontro di analogia negli altri casi.

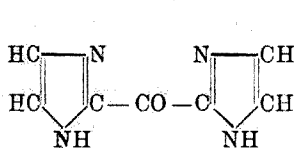
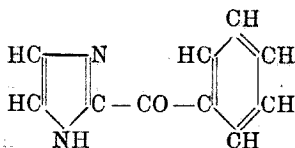
Queste influenze diverse possono però acquistare maggior valore se per la gliossalina ci riferiamo alla sua formola mesoidrica, secondo il concetto di Giuseppe Oddo:

HC——N
H
HC CH
N

in quanto che allora la formazione mesoidrica resterebbe anche nel caso della sostituzione con gruppi semplici come quello acetilico, ciò che poi praticamente condurrebbe (in seguito al trattamento con acqua) alla gliossalina libera:

HC——N, CH_3CO, HC CH, N $\xrightarrow{+H_2O}$ HC——N, H, HC CH, N + CH_3COOH

Verrebbe invece modificata, rimanendo però intatto il nucleo gliossalinico, o per molecole doppie (caso del cloruro di carbonile) o per radicali sostituenti non più semplici (caso del cloruro di benzoile e dell'etere clorocarbonico); mentre con radicali ancora più complessi (cloruro di etilossalile e di etilmalonile) si avrebbe l'apertura dello stesso anello gliossalinico.

E con questo concetto troverebbe pure spiegazione l'apertura del nucleo gliossalinico mediante il cloruro d'isovalerile, data la lunghezza e la ramificazione della catena isovalerianica.

Nei riguardi speciali del cloruro di benzoile, ci sembra poi degno di rilievo il fatto che con detto cloruro acido in definitiva si viene ad ottenere lo stesso tipo di prodotto binucleare che si forma, come abbiamo già visto e le formole qui sotto lo dimostrano, col cloruro di carbonile:

```
                                                    CH
HC───N      N───CH          HC───N       HC/ \CH
 ‖    ‖      ‖    ‖           ‖    ‖        |    |
HC\  /C—CO—C\  /CH          HC\  /C—CO—C\  //CH
   NH          NH              NH            CH
```

Digliossalilchetone. *Gliossalilfenilchetone.*

PARTE SPERIMENTALE.

I. Benzoilgliossalina. — Preparata la magnesilgliossalina, secondo il metodo che descriveremo nella Nota successiva, vi si aggiunse a poco a poco una quantità equimolecolare di cloruro di benzoile, distillato al momento e diluito con etere anidro; si ebbe un intorbidamento biancastro in seno al liquido e sul fondo del pallone rimasero attaccati dei grumi gialli. Si riscaldò per venti ore a b. m. e, dopo raffreddamento, si decompose con ghiaccio.

Si aggiunse acido cloridrico diluito sino ad acidificazione netta della parte acquosa, si separò questa dallo strato etereo e la si esaurì con altro etere.

Dalla parte eterea. per concentrazione, si ottenne un residuo oleoso, color giallo ambra, che stentava a rapprendersi; dopo un lavaggio con soluzione satura a freddo di carbonato sodico, si ebbe una massa solida, che venne cristallizzata dall'alcool etilico. Si ottennero così cristalli lamellari bianchi, di splendore adamantino, a p. f. 202-203°, solubili a caldo anche in alcool metilico, meglio in etere acetico, quasi insolubili in etere etilico, ligroina e benzolo, insolubili in acqua.

Poichè, com'è stato già detto, i caratteri di questo composto corrispondono a quelli del benzoildiamminoetilene descritto da Bamberger e Berlè, abbiamo benzoilata la gliossalina secondo le indicazioni di detti chimici per vedere se effettivamente si otteneva lo stesso prodotto.

A una soluzione di gr. 6,8 di gliossalina in 200 cc. di idrato sodico in soluzione normale, abbiamo aggiunto a poco a poco gr. 28,08 di cloruro di benzoile, in imbuto a rubinetto, agitando e raffreddando continuamente; l'aggiunta del cloruro acido determina in seno al liquido la formazione di un precipitato bianco polverulento. Dopo qualche ora

di riposo abbiamo separato la parte insolubile e l'abbiamo lasciato per un giorno in bagno alcalino per idrato sodico, allo scopo di eliminare l'acido benzoico eventualmente presente.

Filtrando ancora e lavando, il residuo dal filtrato, per acidificazione con acido solforico diluito, si separa un po' di acido benzoico. Il residuo, bene asciutto, cristallizzato dall'alcool etilico, si ottiene in cristalli lamellari splendenti, p. f. 202-203°.

Oltre a presentare l'identico punto di fusione e gli stessi caratteri di solubilità, i benzoilderivati ottenuti per via diversa, si mostrano assolutamente uguali anche dal punto di vista cristallografico.

Si presentano in cristalli lamellari a contorno ottagonale e a rombo; l'angolo maggiore del rombo, è di circa 124°. Estinzione secondo le diagonali; piano degli assi ottici normale alle lamine e parallelo alla brachidiagonale. Dalle lamine esce alquanto inclinata una bisettrice positiva e al bordo del campo un asse ottico. Questi dati corrispondono perfettamente a quelli indicati da Haushofer ([16]).

Sul prodotto puro abbiamo indi eseguite le seguenti determinazioni:

1. *Analisi elementare.* — Si sono avuti i seguenti numeri, valevoli per una monobenzoilgliossalina:

		N	C	H
	trov. %:	15,03; 16,24;	69,48;	4,63;
per $C_{10}H_8N_2O$	calc. :	16,27;	69,76;	4,65;
per $C_{16}H_{14}N_2O_2$	calc. :	10,53;	72,18:	5,26.

2. *Determinazione del peso molecolare.* — Venne eseguita col metodo crioscopico, adoperando come solvente l'acido acetico; i risultati ottenuti sono i seguenti:

	C	Δ	M
1.	0,3960	0°,090	171.60
2.	0,5607	0°,120	182,24
3.	1,2303	0°,250	191,92

Media delle tre determinazioni: M = 181,92.

per $C_{10}H_8N_2O$ calc.: M = 172,08;

per $C_{16}H_{14}N_2O_2$ calc.: M = 266,12.

3. *Azione degli alcali.* — Gr. 0,2864 di sostanza in soluzione alcoolica vennero trattati con 15 cc. di idrato sodico $^N/_2$; dopo aver riscaldato per più di un'ora a ricadere, il composto rimase inalterato, sicchè per neutralizzare la soluzione furono richiesti 15 cc. di acido solforico $^N/_2$. Analogo risultato si è avuto anche impiegando un eccesso d'idrato alcalino seminormale.

([16]) Ann., 273 352 (1893); *P. Groth*, Chemische kristallographie, 5, 270.

È da notare peraltro che, facendo bollire per mezz'ora la benzoilgliossalina con idrato potassico al 50 %, si ha decomposizione del prodotto; si svolgono vapori di ammoniaca, facilmente identificabili e dalla soluzione alcalina, per acidificazione ed estrazione con etere, si ottiene dell'acido benzoico. Ciò potrebbe indurre a pensare che nel benzoilderivato non vi sia integro il nucleo immidazolico; ma d'altra parte noi abbiamo constatato che pure la gliossalina libera, sottoposta all'azione della potassa caustica al 50 %, subisce analoga decomposizione, con sviluppo di vapori ammoniacali.

II. Dibromobenzoilgliossalina. — A una soluzione eterea di gr. 3,7 di benzoilgliossalina si aggiungono a poco a poco gr. 4 di bromo, agitando continuamente; si ha subito la formazione di un precipitato voluminoso, prima bianco poi giallastro, che si deposita al fondo del pallone.

Si riscalda a b. m. per pochi minuti, per completare la reazione, e si filtra; il precipitato, lavato prima con soluzione diluitissima di carbonato sodico, per eliminare l'eccesso di bromo, e poi con acqua, viene asciugato e cristallizzato dall'acetone. Si separa da questo solvente in fiocchi voluminosi, microcristallini, bianchi, a p. f. costante 255°. Corrisponde a un dibromoderivato della monobenzoilgliossalina, come risulta dalle seguenti determinazioni eseguite sul prodotto puro:

1. *Determinazione del bromo e dell'azoto.* — Hanno fornito i seguenti risultati:

		N	Br
	trov. %:	8,61;	48,58;
per $C_{10}H_6ON_2Br_2$	calc. :	8,49;	48,45;
per $C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2$	calc. :	6,60;	37,70.

2) *Determinazioni ebullioscopiche:* a) *Solvente alcool metilico.* — Allo scopo di usare alcool metilico il più possibilmente puro, quello fornito dalla Casa Poulenc venne anzitutto lasciato per quarantotto ore su solfato di rame anidro e poi distillato frazionatamente. La porzione raccolta tra 66° e 67° venne trattata con sodio e indi ridistillata; abbiamo raccolto un alcool che bolliva a 67°, alla pressione di 752 mm. I risultati ottenuti sono i seguenti:

	C	I	M
1.	0,8204	0°,022	331,88
2.	2,0560	0°,056	326,75
3.	3,3690	0°,098	305,96
4.	4,5617	0°,143	283,91
		Media =	312,12

per $C_{10}H_6N_2OBr_2$ calc.: M = 329,84;
per $C_{16}H_{12}N_2O_2Br_2$ calc.: M = 423,84.

b) *Solvente acetone.* — L'acetone usato è stato distillato frazionatamente, raccogliendo la porzione che bolliva fra 56°,5 e 56°,8 alla pressione di 759,6 mm.

	C	I	M
1.	0,4027	0°,021	320,24
2.	0,8564	0°,045	317,81
3.	1,0648	0°,060	296.36
		Media =	311,47

3. *Determinazioni crioscopiche.* — Vennero eseguite adoperando come solvente il fenolo. ed ecco i risultati ottenuti:

	C	Δ	M
1.	0,3175	0°,075	304,80
2.	0.7208	0°,163	318,39
3.	1,1204	0°,244	330,60
4.	1,9379	0°,418	333,80
		Media =	321,89

Pavia. — Istituto Chimico farmaceutico della R. Università. Giugno 1928.

ODDO Bernardo e MINGOIA QUINTINO. — Su alcuni composti gliossalinici.

È noto che da quando Pinner ed i suoi collaboratori [1] riuscirono a dimostrare che il nucleo principale dell'alcaloide del *Pilocarpus pennatifolius,* la pilocarpina, è quello gliossalinico e, fissando la formola dello stesso alcaloide, indicavano il materiale di partenza per effettuarne la sintesi, sono stati escogitati alcuni metodi per preparare sostanze aventi il nucleo della gliossalina, che intanto acquistava maggiore importanza, essendosene dimostrata la presenza anche in altri alcaloidi dello stesso *Jaborandi,* ed in altri ancora, come quelli della *Claviceps*

[1] *Pinner* e *Schwarz,* Ber., 35, 192 e 2441 (1902); *Pinner,* Ber., 38, 1510 e 2560 (1905); *Jowett,* J. Chem. Soc., 83, 348 (1903); Proc. Chem. Soc., 19, 54 (1903); 21, 172 (1905).

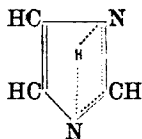
purpurea. Ma tali metodi si riferiscono tutti alla formazione dell'anello immidazolico e risentono più o meno del primo metodo che condusse Debus nel 1856 alla scoperta della stessa gliossalina, per azione cioè dell'ammoniaca sul gliossal, reazione di cui si ebbe l'esatta interpretazione solo nel 1882 (Radziszewski), ciò che determinò il riconoscimento come gliossaline dei prodotti basici ottenuti da Wallach già qualche anno prima (1876), le allora cosidette *ossaline*, partendo dai cloruri delle dialchilossimidi.

D'altra parte, malgrado l'atomo d'idrogeno immidico della gliossalina possa essere sostituito dai metalli, e particolarmente dall'argento, questi derivati metallici non hanno trovato alcuna utile applicazione nei casi in cui si richiede già preformato l'anello eterociclico.

In base a questo punto di vista noi abbiamo voluto vedere se con la gliossalina fosse stato anzitutto possibile ottenere un magnesilderivato, col quale poi si potessero tentare quelle sintesi dirette di cui sopra, analogamente cioè a quanto avviene con i magnesilpirroli.

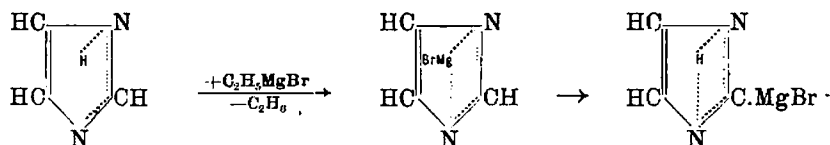
Della magnesilgliossalina noi ne abbiamo già fatto appena cenno nella precedente Nota, relativa all'apertura del nucleo gliossalinico ed in altro lavoro pure sullo stesso argomento ([2]); qui ne tratteremo estesamente, sia per quanto riguarda la sua preparazione, sia per le sue applicazioni.

Se si fa cadere della gliossalina su del bromuro di magnesio-etile in soluzione di etere anidro, ed in rapporti equimolecolari, si ha immediato e tumultuoso sviluppo di una corrispondente quantità di etano e formazione del previsto derivato magnesiaco; la gliossalina quindi, malgrado la si rappresenti comunemente con un atomo di azoto terziario ed uno secondario, non fornisce, nemmeno in un primo tempo, con i magnesiaci, prodotti d'addizione, che pure sono così caratteristici per tutte le basi eterocicliche ad azoto terziario ([3]), e ciò ci sembra ancora un'ottima ragione (vedi Nota precedente) per assegnare la formola mesoidrica alla gliossalina :

```
HC———N
||  H |
HC    CH
  \  /
   N
```

secondo il concetto di Giuseppe Oddo.

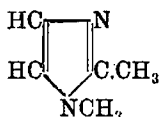
([2]) Questa Gazzetta, 56, 958 (1926). ([3]) *B. Oddo*, Rend. Accad. Lincei, 13, II, 177 (1904); 16, I, 413 e 538 (1907); questa Gazzetta, 34, II, 420 (1904); 37, I, 514 e 568 (1907).

Rotto questo equilibrio, il gruppo —MgBr emigra poi al carbonio, probabilmente in posizione μ, trasposizione questa che avviene, com'è noto, anche nel caso del pirrolo e degli indoli. La formazione del magnesilimmidazolo può essere allora così rappresentata:

HC——N   HC——N   HC——N
H $\xrightarrow[-C_2H_6]{+C_2H_5MgBr}$ BrMg   →   H
HC CH   HC CH   HC C.MgBr
N   N   N

e la formola mesoidrica verrebbe a dimostrare anche all'evidenza la ragione per cui sia la gliossalina libera che i suoi derivati metallici reagiscono con maggiore difficoltà del pirrolo e dei corrispondenti derivati.

In questa Nota riportiamo i risultati avuti con alcuni ioduri alcoolici, con l'anidride carbonica e con alcuni cloruri d'acidi, monobasici e basici.

Trattando la magnesilgliossalina, dopo avere allontanato tutto l'etere per distillazione, con un eccesso di ioduro di metile, si ottiene in definitiva l'N.μ-dimetilgliossalina:

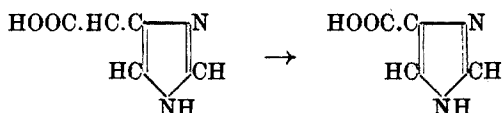
HC——N
HC $C.CH_3$
NCH_3

Questa base è stata preparata dapprima da Radziszewski ([4]) per trattamento di una soluzione eterea di μ.metilgliossalina con ioduro di metile e successivamente da Jowtt e Potter ([5]) per azione di metilsolfato di sodio sul derivato sodico della μ.metilgliossalina; in condizioni sperimentali svariate, ma alquanto più difficili, è stata ottenuta recentemente da I. Sarasin ([6]), da A. Sonn, E. Hotes e H. Sieg ([7]), da I. Balaban e F. Pyman ([8]).

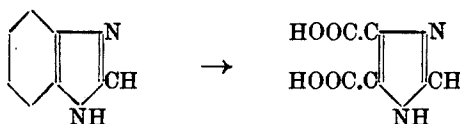
Anche facendo agire sul magnesilderivato dell'immidazolo l'ioduro d'etile, operando come nel caso precedente, abbiamo ottenuto l'N.μ-dietilgliossalina, già preparata da Radziszewski ([9]) per trattamento della

([4]) Ber., 16, 488 (1883). ([5]) J. Chem. Soc., 83, 469 (1903). ([6]) Helvetica Chim. Acta, 6 377 (1922); 7, 720 (1923). ([7]) Ber., 57, 953 (1924). ([8]) J. Chem. Soc., 125, 1570 (1920). ([9]) Ber., 16, 490 (1883).

etilgliossalina con bromuro di etile. E la formazione anche in questo caso di un composto dialchilato è in accordo con quanto ha osservato Fischer sui benzimmidazoli ([10]) e che cioè alla temperatura di 100° si formano quasi esclusivamente prodotti dialchilati.

L'azione dell'anidride carbonica sulla magnesilgliossalina lasciava poi prevedere, a conferma della posizione assegnata al gruppo —MgBr, la formazione dell'acido μ.immidazolcarbonico, sconosciuto in letteratura. Di acidi immidazolcarbonici solo due sono stati preparati e con difficoltà sperimentali non indifferenti, e precisamente l'acido β.gliossalincarbonico, ottenuto per ossidazione con acqua ossigenata in soluzione acetica dell'acido immidazolgliossilico ([11]):

```
HOOC.HC.C———N            HOOC.C———N
        ‖   ‖       →          ‖   ‖
       HC   CH                HC   CH
         \ /                    \ /
          NH                     NH
```

e l'acido α.β.immidazoldicarbonico, ottenuto da Maquenne ([12]) per trattamento dell'acido diossitartarico con formaldeide e ammoniaca, e da E. Bamberger ([13]) per ossidazione del benzimmidazolo con permanganato potassico:

```
  /\———N              HOOC.C———N
 |  ‖  ‖       →           ‖   ‖
  \/\  CH             HOOC.C   CH
      \/                    \ /
      NH                    NH
```

Di quest'ultimo acido sono stati anche preparati recentemente alcuni sali, acidi e neutri ([14]).

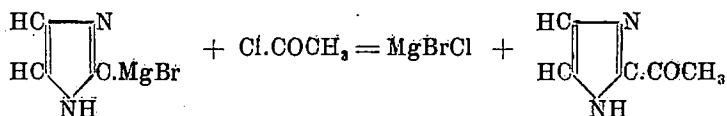
Le esperienze da noi eseguite hanno avuto però esito costantemente negativo; malgrado si sia insistito nel far passare la corrente di anidride carbonica, sia in presenza di etere anidro, sia dopo l'eliminazione del solvente, sia anche mantenendo il pallone di reazione in bagno di lega, a una temperatura media di 250-260°; è stata in ogni caso riottenuta la gliossalina inalterata.

Nè risultati migliori si sono avuti nei vari tentativi effettuati per acetilare la gliossalina.

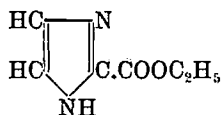
È noto che già G. Wyss ([15]), studiando l'azione del cloruro di acetile e dell'anidride acetica sull'imidazolo libero, era venuto alla conclu-

([10]) Ber., 38, 320 (1905). ([11]) *Knoop*, Chem. Zentr., 2, 1085 (1907). ([12]) Ann. de Chim. et de Phys., 24, 525 (1891). ([13]) Ann., 273, 338 (1893). ([14]) *K. Lemstedt*, Ber., 58, 1219 (1925). ([15]) Ber., 10, 1365 (1877).

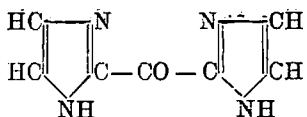
sione che in nessun caso fosse possibile ottenere l'acetilgliossalina. Ancora oggi questo derivato acetilico è sconosciuto in letteratura e noi ci ripromettevamo di ottenerlo per azione del cloruro di acetile sulla magnesilgliossalina, in ambiente di etere anidro:

$$\begin{array}{c} HC-N \\ HC\ \ \ C.MgBr \\ NH \end{array} + Cl.COCH_3 = MgBrCl + \begin{array}{c} HC-N \\ HC\ \ \ C.COCH_3 \\ NH \end{array}$$

Ma nè il cloruro di acetile, nè l'anidride acetica hanno condotto all'acetilgliossalina. Anche facendo uso di quantità equimolecolari di etere acetico e di magnesilgliossalina, previa eliminazione dell'etere anidro, si sono riottenuti i prodotti di partenza inalterati; impossibilità di reazioni queste che possono solo essere attribuite al carattere nettamente mesoidrico della stessa gliossalina.

Procedendo nello studio del comportamento dei vari cloruri acidi rispetto alla magnesilgliossalina, così come si è accennato nella Nota precedente, abbiamo fatto agire su detto magnesiaco il clorocarbonato di etile il quale, come ha mostrato uno di noi ([16]), conduce coi magnesilpirroli agli eteri dei rispettivi acidi α.pirrolcarbonici. Con un meccanismo di reazione analogo la magnesilgliossalina reagisce sempre con quantità equimolecolari di etere clorocarbonico per fornire l'etere etilico di un acido immidazolcarbonico, probabilmente col gruppo sostituente in μ:

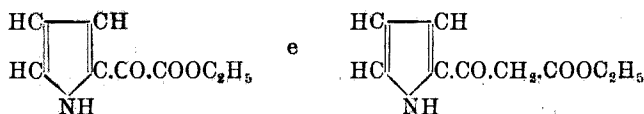
$$\begin{array}{c} HC-N \\ HC\ \ \ C.COOC_2H_5 \\ NH \end{array}$$

Questo nuovo prodotto si presenta sotto forma di liquido denso, incoloro, e bolle a 135°-138°, alla pressione di 6 cm. di mercurio. Ha anche proprietà basiche; fornisce infatti un picrato in aghi giallo-chiari, a p. f. 180°-182°.

Come l'etere clorocarbonico si comporta anche il fosgene, dando luogo alla formazione di un diimmidazolilchetone:

$$\begin{array}{c} HC-N \\ HC\ \ \ C \\ NH \end{array} - CO - \begin{array}{c} N-CH \\ C\ \ \ CH \\ NH \end{array}$$

([16]) *B. Oddo*, Atti Accad. Lincei, 14, 585 (1924).

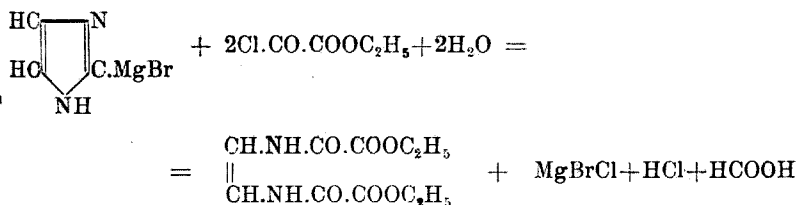
Questo prodotto, che si presenta sotto forma oleosa, di color giallo-bruno, difficilmente purificabile, è stato da noi isolato e analizzato sotto forma ei picrato, in scagliette giallo-scure, a p. f. 204°.

Abbiamo cercato infine di ottenere gli esteri dei cheto-acidi immidazolcarbonici, facendo agire sulla magnesilgliossalina il cloruro di etilossalile e il cloruro di etilmalonile. Infatti già da tempo uno di noi ha mostrato ([17]) che detti cloruri col magnesilpirrolo conducono rispettivamente agli esteri degli acidi pirrilgliossilico e pirroilacetico:

```
HC———CH                        HC———CH
HC    C.CO.COOC2H5      e      HC    C.CO.CH2.COOC2H5
   NH                             NH
```

e prodotti analoghi sono stati ottenuti recentemente anche col magnesilindolo e col magnesilmetilchetolo ([18]). Ma la magnesilgliossalina si comporta differentemente. Reagisce stentatamente sia col cloruro di etilossalile che con quello di etilmalonile; si forma nella reazione acido formico e i prodotti che si ottengono non si cambinano con l'acido picrico.

Tali fatti, in accordo con le analisi elementari di entrambi i composti fanno ammettere che la reazione non avvenga come con gli altri cloruri di acidi, ma si svolga secondo l'equazione:

```
HC———N
HC    C.MgBr   + 2Cl.CO.COOC2H5 + 2H2O =
   NH

      CH.NH.CO.COOC2H5
   =  ||                  + MgBrCl + HCl + HCOOH
      CH.NH.CO.COOC2H5
```

con apertura cioè del nucleo gliossalinico, in relazione a quanto è stato esposto nelta Nota precedente; e la mancancanza di atomi di azoto terziarii nella molecola di questi composti varrebbe a giustificare l'incapacità da essi presentata di combinarsi con l'acido picrico.

([17]) *B. Oddo*, questa Gazzetta, 42, II, 267 (1912). ([18]) *B. Oddo* ed *A. Albanese*, questa Gazzetta, 57, 827 (1927).

PARTE SPERIMENTALE

Preparazione della magnesilgliossalina. — Si prepara dapprima il bromuro di magnesio etile in soluzione di etere anidro; indi, staccando in fretta dal refrigerante il pallone che lo contiene, vi vi aggiunge la gliossalina in rapporto equimolecolare e si riattacca il pallone. Poichè si ha sviluppo tumultuoso di gas etano, è necessario raffreddare bene il pallone, prima del distacco. Per completare la reazione si scalda a b. m. finchè non si osserva più sviluppo alcuno di gas; si ottiene così la magnesilgliossalina, a volte allo stato oleoso grigio-piombo, a volte sotto forma di massa spugnosa, biancastra. Tali modificazioni possono trasformarsi facilmente l'una nell'altra in dipendenza di variazioni di condizioni di esperienza, non facili a stabilirsi.

Invece di aggiungere direttamente la gliossalina solida alla soluzione di magnesiletano, data la quasi insolubilità dell'immidazolo nell'etere anidro, si è tentato anche di usare un apparecchio simile a quello comunemente impiegato per la preparazione degli ioduri alchilici, mettendo cioè la gliossalina in un'allunga, posta tra il pallone di reazione e il refrigerante a ricadere, e riscaldando a b. m. In virtù della pioggia di etere che in tal modo viene a cadere su di essa, la gliossalina a poco a poco passa in soluzione e reagisce col magnesiletano; la dissoluzione dell'immidazolo si effettua molto lentamente e perciò questo metodo richiede troppo tempo.

Azione dell'acqua. — Allo scopo di confermare se dopo la reazione fosse rimasto del magnesiletano inalterato, si è fatto agire l'acqua sul prodotto di reazione. Non si è avuto ulteriore sviluppo di gas etano, ma solo un precipitato di sale basico di magnesio, e nella soluzione acquosa si è potuta confermare la presenza della gliossalina.

AZIONE DEGLI IODURI ALCOOLICI.

a) *Azione dell'ioduro di metile.* — Preparata la magnesilgliossalina (da gr. 5,5 di C_2H_5Br, gr. 1,2 di Mg. e gr. 3 di gliossalina), si eliminò dapprima l'etere, sospendendo temporaneamente la correnďe di acqua fredda nel refrigerante ascendente; si versarono indi nel pallone di reazione gr. 28,4 di ioduro di metile puro, adoperandone così quattro molecole per una di magnesiaco. Si riscaldò a b. m. per venti ore; dopo raffreddamento si decompose con ghiaccio e si saturò il liquido con CO_2.

Separato lo strato etereo dall'acquoso ed esaurito quest'ultimo con altro etere, per concentrazione della parte eterea si ebbe un liquido limpido, denso, giallo. Data la limitata quantità di prodotto, invece di distillarlo frazionatamente, vi si aggiunse una quantità approssimativa di acido picrico, in soluzione eterea, satura, a caldo. Si ebbe un abbondante precipitato giallo che, raccolto ed asciugato, venne ripetutamente cristallizzato dall'acqua bollente. Il prodotto puro corrisponde al picrato dell'N-μ.dimetilgliossalina e si presenta in aghetti prismatici, solubili in acqua bollente ed in alcool a p. f. 179°.

trov. %: N 22,69;

per $C_{11}H_{11}O_7N_5$ calc. : 22,50.

b) *Azione dell'ioduro di etile.* — Alla magnesilgliossalina, preparata da gr. 3 d'immidazolo, si aggiunsero, dopo eliminazione dell'etere, gr. 31,2 di ioduro di etile (quattro molecole di ioduro per una di magnesiaco) e si riscaldò a b. m. per venti ore. Dopo raffreddamento, fatta la decomposizione con ghiaccio, si disciolse il sale basico di magnesio formatosi mediante una corrente di anidride carbonica; si separò lo strato etereo dall'acquoso e si esaurirono con altro etere le acque alcaline. Eliminato il solvente dai vari estratti eterei, si ottenne un residuo oleoso, giallo, che venne distillato frazionatamente; la maggior quantità di distillato venne raccolta tra 218-220°.

Il punto di ebollizione, l'analisi e il comportamento di questo prodotto indicarono trattarsi di N.μ-dimetilgliossalina.

trov. %: N 22,51; 22,65;

per $C_7H_{12}N_2$ calc. : 22,58.

Azione dell'anidride carbonica

Preparata la magnesilgliossalina nel modo solito, vi si fece gorgogliare una corrente di anidride carbonica pura e secca, riscaldando a b. m. per quattro ore; in seno al liquido non si formò nulla di notevole, solo si ebbe mutamento di colore, dal bianco grigiastro al giallo roseo.

Dopo raffreddamento, si decompose con ghiaccio e si saturò il liquido che aveva netta reazione alcalina con anidride carbonica, fino a completa dissoluzione del sale basico di magnesio separatosi. La soluzione acquosa neutra, venne ripetutamente dibattuta sia con etere, sia con cloroformio; ma per eliminazione dei solventi non si ebbe residuo apprezzabile.

In una successiva prova, preparata la magnesilgliossalina, si eliminò l'etere, sospendendo temporaneamente la corrente di acqua fredda nel refrigerante ascendente; si fece gorgogliare l'anidride carbonica per tre ore, riscaldando il bagno di lega, mantenuto a 250-260°. Durante il riscaldamento non si ebbe indizio alcuno di decomposizione del prodotto; ma fatto il trattamento con ghiaccio e operando come sopra, si ebbero ancora risultati negativi.

In entrambi i casi la gliossalina inalterata venne in parte ricuperata seguendo il metodo da noi già indicato nella Nota precedente; dopo avere cioè trattato le acque madri con ossido di calcio, fino a ottenere una pasta densa, si portò a secco a b. m. e si esaurì il residuo con cloroformio, in estrattore Soxhlet. Per concentrazione del solvente si ebbe la gliossalina inalterata.

Azione dei mezzi acetilanti.

a) *Azione del cloruro di acetile.* — Alla magnesilgliossalina preparata nella quantità solita, si aggiunsero gr. 3,9 di CH_3COCl distallato da recente e diluito con etere anidro e si riscaldò per 20 ore a b. m. Dopo raffreddamento, fatta la decomposizione con ghiaccio, si separò lo strato etereo dall'acquoso avente netta reazione acida, e si esauri questo ultimo con altro solvente.

Eliminato il solvente non si ebbe residuo apprezzabile; nè miglior risultato si ebbe esaurendo con etere la parte acquosa, neutralizzata mediante l'aggiunta di una soluzione, satura a freddo, di bicarbonato di sodio.

Dalle acque madri si ricuperò, in parte, la gliossalina inalterata, trattandola con ossido di calcio, ed esaurendo con cloroformio in Soxhlet.

b) *Azione dell'anidride acetica.* — S'impiegarono gr. 9,8 di anidride acetica che vennero aggiunti alla magnesilgliossalina, previa eliminazione dell'etere; si ebbe la formazione di un intorbidamento bianco che andò vieppiù ingiallendo. Si riscaldò per 24 ore tenendo il pallone immerso nel b. m. bollente.

Fatta la decomposizione con ghiaccio, dopo trattamento analogo al precedente, si ottenne la gliossalina inalterata.

c) *Azione dell'etere acetico.* — Preparata la magnesilgliossalina, ed eliminato l'etere, vi si aggiunsero gr. 8,3 di etere acetico anidro, e si riscaldò a b. m. bollente par 24 ore.

Operando nelle medesime condizioni, si riottennero i prodotti di partenza inalterati.

Azione del clorocarbonato di etile.

Preparata la magnesilgliossalina (da gr. 5,5 di C_2H_5Br, gr. 1,5 di Mg. e gr. 3 di gliossalina) vi si aggiunsero gr. 5,4 di etere clorocarbonico, distillato al momento, e diluito con etere anidro, e si riscaldò a b. m. per 24 ore. Dopo l'affreddamento, si decompose con ghiaccio, si saturò il liquido con anidride carbonica, si separò lo strato etereo dall'acquoso, e si esaurì questo con altro etere.

Eliminato il solvente, si ottenne un residuo oleoso, giallo, che venne distillato a presisone ridotta.

Tra 135-138°, alla pressione di 6 cm. di mercurio, si ebbe un liquido incoloro, denso, corrispondente all'etere etilico dell'acido immidazolcarbonico.

trov. %: 19,83; 19,96;

per $C_6H_8O_2N_2$ calc. : 20,00.

La determinazione del peso molecolare (crioscopicamente, solvente il benzolo) diede:

	C	Δ	M
1.	0,3793	0°,145	130,79
2.	0,7213	0°,242	149,02

Media M = 139,90; cal. M = 140,00.

Anche facendo reagire l'etere clorocarbonico con la magnesilgliossalina in rapporti molecolari 2:1 è sempre il suddetto prodotto che si ottiene.

Picrato. — Gr. 0,1160 di sostanza, diluiti con benzolo, si trattano con una soluzione benzolica, satura a caldo, di gr. 0,189 di acido picrico; si forma un abbondante precipitato che viene purificato per cristallizzazione dell'alcool. Il prodotto puro si presenta in bei cristalli aghiformi, di colore giallo-chiaro, a p. f. 182°.

trov. %: N 19,85; 20,10;

per $C_{12}H_{11}O_9N_5$ calc. : 19,84.

•

Azione dei cloruri di acidi bibasici.

a) *Azione del fosgene*. — Alla magnesilgliossalina preparata da gr. 3 d'immidazolo si aggiunsero gr. 2,5 di fosgene, in soluzione benzenica a titolo noto.

Si ha subito una viva reazione con sviluppo di calore e formazione di un precipitato di color giallo verdastro, che rimane aderente al fondo del pallone. Si scalda a b. m. per 24 ore: dopo raffreddamento si procede alla decomposizione con ghiaccio e si satura il liquido con una corrente di anidride carbonica.

Separata la parte eterea dall'acquosa ed esaurita questa con altro etere, si ottenne — per evaporazione del solvente — un residuo scarso oleoso, giallo-bruno, difficilmente cristallizzabile. Non essendo possibile sottoporre questo liquido a una distillazione frazionata, dopo averlo ripreso con un po' di benzolo, si trattò con una soluzione benzenica, satura di acido picrico, finchè non si ebbe più precipitato.

Questo, raccolto ed asciugato, venne cristallizzato dall'alcool etilico; si ottenne così in scagliette lucenti, di color giallo-scuro, a p. f. costante 204°.

Corrisponde al picrato di un diimmidazolilchetone, come risulta dai seguenti dati di analisi:

trov. %: N 25,19;

per $C_{13}H_9O_8N_7$ calc. : 25,07.

Dalla acque madri di tale preparazione si ricuperò anche un po' di gliossalina che non aveva reagito, facendo — come al solito — una pasta con ossido di calcio ed esaurendo con cloroformio in estrattore Soxhlet. Trattando l'estratto cloroformico concentrato con soluzione cloroformica di acido picrico, si ebbe un precipitato a p. f. 212°, che presentò tutti i caratteri del picrato di gliossalina ([19]).

b) *Azione del cloruro d'etilossalile.* — Alla magnesilgliossalina ottenuta come sopra si aggiunsero, dopo avere eliminato l'etere, gr. 6,8 di cloruro di etilossalile, distillato al momento (p. e. 135°) e si riscaldò a b. m. per 24 ore.

Fatta la decomposizione con ghiaccio, operando come nei casi precedenti, per concentrazione degli estratti si ebbe un residuo piuttosto denso, di colore giallo-bruno, che venne distillato frazionatamente a pressione ridotta. La maggior parte del distillato, che alla pressione di cm. 5,2 di mercurio, passa tra 115-117°, si presenta sotto forma di un olio limpido, color giallo cedrino.

All'analisi ha dato i seguenti risultati, corrispondenti, non all'etere dell'acido immidazolilgliossilico, bensì al dietilossalildiamminoetilene:

trov. %: C 46,62; H 5,59; N 10,91:

per $C_{10}H_{14}O_6N_2$ calc. : 46,48; 5,46; 10,85.

([19]) Chem. Zentr., 1, 1995 (1914); 3, 570 (1919).

La determinazione del peso molecolare, eseguita col metodo crioscopico, impiegando come solvente il benzolo, diede:

	C	Δ	M
1.	0,2224	0°,042	264,76
2.	0,5053	0°,098	257,80
3.	0,7254	0°,146	248,42

Media: M = 256,99: cal. M = 258,12.

I vari tentativi eseguiti per ottenere il picrato di questa sostanza ebbero tutti esito negativo.

In base ai dati di analisi ottenuti si pensò di confermare l'eventuale formazione di un prodotto a nucleo aperto, ricercando nelle acque madri della reazione l'acido formico, ed eseguendone possibilmente una determinazione quantitativa. A tale scopo pochi centimetri cubici delle acque madri della reazione vennero fatti bollire con una soluzione diluita di nitrato d'argento ammoniacale: si ebbe ebbe riduzione con formazione di specchio metallico. Le acque madri rimaste, dopo acidificate nettamente con acido solforico diluito, vennero sottoposte a distillazione in corrente di vapore, fino a scomparsa della reazione acida nel distillato. Questo, titolato con idrato sodico seminormale, indicatore la fenolftaleina, richiese per la neutralizzazione cc, 2,89 di NaOH $^{n}/_{2}$, corrispondenti a gr. 0,0644 di HCOOH, mentre teoricamente si sarebbero dovuti formare gr. 2,3 di acido formico.

Si pensò allora di distillare direttamente le acque madri acide, concentrandole sino a piccolo volume; così operando, altro acido formico passò nel distillato e per la neutralizzazione occorsero altri cc. 2,5 di NaOH $^{n}/_{2}$, pari a gr. 0,0700 di acido. Il residuo rimasto nel pallone possedeva ancora proprietà riducenti assai energiche, ma nessun dosaggio vi si potè eseguire, data la contemporanea presenza dell'acido solforico e del bromidrico.

La reazione tra magnesilgliossalina e cloruro di etilossalile è stata anche studiata, impiegando quantità equimolecolari di magnesiaco e di cloruro acido; ma anche in questo caso si è formato unicamente il dietilossalildiamminoetilene, e la gliossalina rimasta per metà inalterata si è potuto ricuperarla per estrazione con cloroformio, seguendo il solito metodo.

c) *Azione del cloruro di etilmalonile.* — Preparata la magnesilgliossalina (da gr. 3 d'immidazolo) ed eliminato l'etere, vi si aggiunsero gr. 15 di etilmalonile; si notò sviluppo di calore e la massa assunse

una bella colorazione rossa. Si riscaldò a b. m. per 24 ore; dopo raffreddamento, si decompose con ghiaccio e si saturò il liquido con anidride carbonica. Si ebbe così una parte acquosa, intensamente colorata in rosso e un magma semisolido, rosso scuro, insolubile in acqua e attaccato al fondo del pallone. Su questo residuo e sulla parte acquosa venne eseguito il seguente trattamento:

A) *Residuo insolubile.* — In una prima preparazione tale residuo venne disciolto in alcool etilico, in cui è molto solubile; la soluzione alcoolica venne indi concentrata sino a completa eliminazione del solvente. Si distillò il residuo frazionatamente, a pressione ridotta; operando alla pressione di cm. 10,1 di mercurio, alla temperatura di 270° nel bagno esterno, si raccolsero solo poche gocce di un olio limpido giallognolo. Si dovette peraltro sospendere la distillazione perchè si notò principio di evidente decomposizione.

Una determinazione di azoto nel distillato fornì i seguenti dati, valevoli per il dietilmalonil-diammino etilene:

trov. %: N 9,80;
per $C_{12}H_{18}O_6N_2$ calc. : 9,79.

Poichè, nel residuo della distillazione venne riscontrata la presenza di sali di magnesio, passati in soluzione nel trattamento con alcool, a evitare ciò, la porzione insolubile in acqua, in una successiva preparazione, venne esaurita con etere in estrattore Soxhlet; per concentrazione dell'estratto etereo si ebbe un residuo limpido, oleoso, giallognolo, di odore analogo a quello della piridina; bruciato non lasciava residuo minerale.

Poichè, pur lasciato per parecchi giorni in essiccatore a vuoto su acido solforico e paraffina, non accennava a solidificarsi, e non potendo d'altra parte distillarlo, onde evitarne la decomposizione, si sottopose il prodotto senz'altro all'analisi; e i dati ottenuti, pure essendo pochi soddisfacenti, mostrano evidentemente che il composto corrisponde al dietilmalonil-diammino-etilene, conformemente alla detesminazione di azoto eseguita nella prima esperienza su prodotto distillato. Infatti:

	N	C	H
trov. %:	9,14;	50,72;	6,68;
per $C_{12}H_{18}O_6N_2$ calc. :	9,79;	50,32;	6,33;
per $C_8H_{10}O_3N_2$ calc. :	15,38;	52,74;	5,33.

B) *Parte acquosa.* — Venne esaurita con etere; indi, dopo acidificazione con acido solforico diluito, si sottopose a distillazione in corrente di vapore. Nel distillato, che riduceva in modo evidente sia il nitrato di argento ammoniacale, sia il cloruro mercurico, venne titolato l'acido formico presente mediante una soluzione seminormale d'idrato sodico, usando come indicatore la fenolftaleina. Occorsero soli cc. 2,6

di NaOH $^n/_2$ cosrispondenti a gr. 0,0598 di HCOOH, mentre teoricamente si sarebbero dovuti ottenere gr. 2,2 di acido. Analogamente allora a quanto è stato fatto nella reazione col cloruro di etilossalile, si distillarono direttamente le acque madri acide, sino a piccolo volume. Il distillato, a netta reazione acida, richiese per la neutralizzazione altri cc. 3,2 di NaOH $^n/_2$, pari gr. 0,0736 di acido formico. Il residuo rimasto nel pallone aveva ancora proprietà riducenti assai energiche; ma non vi si potè eseguire alcun dosaggio, data la contemporanea presenza degli acidi solforico e bromidrico.

Si è già detto che la parte acquosa fu dapprima esaurita con etere; per concentrazione dell'estratto etereo si ebbe uno scarso residuo oleoso, giallo, che si sottopose a distillazione frazionata, a pressione ridotta. Operando a 6 cm. di mercurio, vennero raccolte due frazioni rispettivamente tra 105 107° e 107-110°. Di entrambe le porzioni si fece una determinazione di azoto: ma i risultati ottenuti non corrisposero a nessuna delle formole probabili e solo per metà, circa, a quella del dietilmalonildiamminoetilene. Infatti:

trov. %: N 4,81; 4,89; 5,10;
per $C_{12}H_8N_2O_6$ calc. : 9,79.

Pavia. — Istituto Chimico-farmaceutico della R. Università, Giugno 1928.

NATTA G. e PASSERINI L. — Soluzioni solide per precipitazione.

I. — Soluzioni solide tra idrossidi di metalli bivalenti

Lo studio della formazione di soluzioni solide tra composti chimici diversi, criterio fondamentale per stabilirne l'isomorfismo, non poteva sino ad oggi applicarsi con sicurezza che a quelle serie di composti che si trovano cristallizzati in natura, o che sono artificialmente cristallizzabili, nel vecchio senso della parola, e quindi esaminabili con gli ordinari metodi della cristallografia o che fanno parte di sistemi suscettibili di analisi termica o micrografica.

Gli altri metodi chimici o chimico-fisici non sono in generale sicuri o pratici in quanto non permettono sempre una distinzione facile delle vere soluzioni solide da quelli che possono essere prodotti di occlusione

o di assorbimento. Perciò mentre da un lato lo studio dell'isomorfismo restava in gran parte in dominio del cristallografo, d'altra parte, per molti composti chimici, non ottenibili cristallizzati, non stabili alla temperatura di fusione od a quella alla quale può aver luogo una diffusione allo stato solido, rimaneva occluso anche al cristallografo ogni mezzo di studio. Questo in particolare per quelle serie di composti chimici che si ottengono solo sotto forma di fini precipitati apparentemente amorfi.

L'analisi röntgenografica ha dimostrato che molti prodotti, ritenuti prima amorfi o colloidali, possono fornire spettri di diffrazione analoghi a quelli delle comuni sostanze cristalline, dalle quali differiscono soltanto per le dimensioni dei singoli individui cristallini. Appunto coi metodi dei raggi X uno di noi (1), ha potuto studiare molti idrossidi di metalli bivalenti che erano ritenuti amorfi, determinarne la struttura cristallina ed atomica e stabilirne l'isomorfismo. Siccome la precipitazione può considerarsi come una rapidissima cristallizzazione già allora aveva supposto che per precipitazione contemporanea di più idrossidi isomorfi da una soluzione dei loro sali solubili fosse possibile ottenere soluzioni solide. In una nota pubblicata nel Luglio 1926 (2), aveva uno di noi comunicato che gli idrossidi di nichelio e cobalto bivalenti possono fornire, per contemporanea precipitazione, soluzioni solide, che posseggono un reticolo cristallino di dimensioni intermedie a quelle dei componenti. Difatti aveva osservato che i fotogrammi delle polveri dei precipitati presentano un sistema di linee in posizioni diverse da quelle degli idrossidi puri ed intermedie. Non possedendo noi allora dei dispositivi sperimentali di precisione non si era constatato che qualitativamente il fenomeno perchè, date le lievi differenze reticolari, non si poteva determinare quantitativamente la grandezza della deformazione del reticolo. Si era però osservato che una miscela meccanica dei due idrossidi insieme macinati finemente, fornisce dei fotogrammi che presentano separate ed in posizione invariata le linee degli idrossidi semplici e perciò, se nella precipitazione invece che una soluzione solida fosse precipitata una miscela intima di quelli, le loro linee si sarebbero ritrovate invariate nei fotogrammi.

Se invece si avesse solo avuto una solubilità limitata di un idrossido nell'altro si sarebbero ritrovate separate le linee dei composti puri, ma più o meno spostate dalla loro posizione a seconda della percen-

(1) *G. Natta*, Rend. R Acc. Lincei, 2, 495 (1925); *G. Natta* ed *E. Casazza*, Rend R. Acc. Lincei. 5, 803 (1927). (2) *G. Natta* ed *A. Rejna*, Rend. R. Acc. Lincei, 4, 48 (1926).

tuale degli atomi soluti e della differenza di diametro atomico tra questi e gli atomi sostituiti.

Veniva così dimostrato che la precipitazione può venir compresa tra i più semplici metodi per ottenere soluzioni solide e che i metodi röntgenografici possono essere impiegati per svelarne la esistenza.

Quasi contemporaneamente Barth e Lunde ottenevano pure soluzioni solide per precipitazione tra gli alogenuri insolubili di metalli monovalenti, e le esaminavano röntgenograficamente [3].

Nel frattempo noi abbiamo costruito delle camere per i fotogrammi delle polveri che ci permettono di determinare con esattezza anche le lievi deformazioni che subisce il reticolo per sostituzione di certi atomi con altri a diametro pochissimo diverso ed abbiamo così potuto esaminare coi metodi dei X raggi numerose serie di soluzioni solide ottenute per precipitazione di idrossidi, di carbonati, di solfuri, e osservare quantitativamente le relazioni tra la deformazione delle costanti reticolari e la composizione.

Si è potuto così dimostrare che la precipitazione deve ritenersi come un metodo generale per la formazione di soluzioni solide e si è constatato infatti che in tutti quei casi, per i quali dalle analogie del reticolo si poteva prevedere la miscibilità allo stato solido, sperimentalmente si è avuto sempre formazione di soluzioni solide per precipitazione.

Raccogliamo in questa nota soltanto i risultati ottenuti dall'esame delle soluzioni solide tra idrossidi, riservandoci di riferire più tardi sui risultati dell'esame di altre serie isomorfe, e sulle soluzioni solide tra ossidi di metalli bivalenti, che abbiamo vista formarsi per semplice calcinazione delle soluzioni solide tra idrossidi a temperature alle quali non si ha ancora sensibile diffusione allo stato solido.

Abbiamo preferito esaminare dapprima sistematicamente gli idrossidi perchè di essi conosciamo bene la struttura cristallina ed atomica ed anche i parametri che definiscono esattamente le posizioni degli atomi nel reticolo. Rimandiamo a questo proposito ai precedenti lavori di uno di noi sugli idrossidi [4]. Abbiamo ora studiato i sistemi: $Cd(OH)_2$—$Ca(OH)_2$, $Zn(OH)_2$—$Mg(OH)_2$; $Ni(OH)_2$—$Co(OH)_2$; $Cd(OH)_2$—$Ni(OH)_2$; $Mg(OH)_2$—$Co(OH)_2$; $Mg(OH)_2$—$Ni(OH)_2$; $Cd(OH)_2$—$Mn(OH)_2$; $Ni(OH)_2$—$Zn(OH)_2$; $Co(OH)_2$—$Zn(OH)_2$ paragonando i fotogrammi delle polveri, ottenuti con lo stesso anticatodo e con la stessa camera di precisione, degli idrossidi puri con quelli delle soluzioni solide. Per tutti i sistemi considerati sono stati esaminati i prodotti ottenuti per precipitazione

[3] *T. Barth* e *G. Lunde*, Zeit. Phys. Chem., 122, 294 (1926). [4] *G. Natta*, questa Gazzetta, 58, 344 (1928).

con soda o potassa caustica dalle soluzioni diluite calde di cloruri contenenti quantità equivalenti dei due sali.

I precipitati filtrati, lavati, seccati sotto i 100°, sono stati esaminati usando come sorgenti di raggi X, un tubo Phylips ad anticatodo intercambiabile. Si è sempre cercato di usare, per quanto era possibile, degli anticatodi costituiti dagli stessi metalli i cui idrossidi dovevano esaminarsi, questo al solo scopo di ottenere dei fotogrammi più nitidi, valendosi delle proprietà che presentano gli atomi di assorbire meno intensamente le radiazioni aventi lunghezza d'onda identica a quella che emetterebbero se fossero essi stessi usati come anticatodi.

È per questo che nelle tabelle unite si osservano dati relativi a fotogrammi ottenuti con anticatodi di ferro, di nichelio, di cobalto e di rame.

La camera per i fotogrammi delle polveri, da noi appositamente costruita per lo studio delle soluzioni solide, è rappresentata in fig. 1 ed è caratterizzata dal fatto che vengono con essa eliminati quegli errori accidentali, che possono influire sul calcolo delle dimensioni reticolari provenienti da una inesatta centratura del preparato, o imperfetto collocamente del coperchio che lo sostiene o del cilindro porta film, e dalla scarsa rigidità delle vecchie camere. Il cilindretto di carta velina

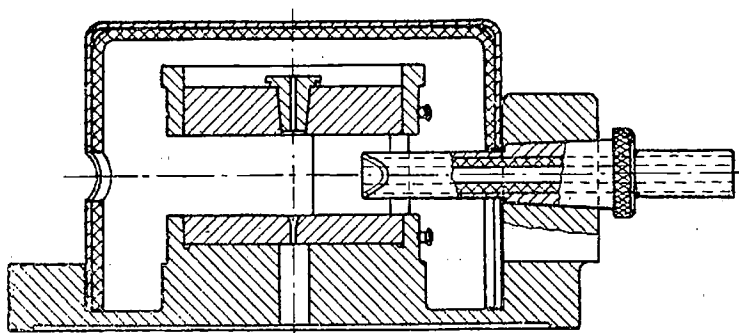



Fig. 1.

di 1 mm. di diametro interno (1,1 mm. esterno), che contiene il preparato da esaminarsi, rimane automaticamente centrato perchè viene infilato in due fori, il superiore di 1,2 mm. di diametro, il secondo conico svasato verso l'alto, fatti in due piastre di bronzo solidali col cilindro porta film. Anche questo è di bronzo ed è ricavato da un unico blocco col basamento e con la guida conica che allinea esattamente sull'asse della camera la sottile fessura (1 mm. di larghezza e 3 mm. di altezza) che diaframma i raggi X.

È così assicurata una grande rigidità al sistema che viene protetto dai raggi diffusi da un involucro di piombo rinforzato da un rivestimento in ottone.

L'impiego di questa camera è stato utile per poter apprezzare i lievi spostamenti degli angoli di riflessione dovuti alle deformazioni del reticolo delle soluzioni solide. La precisione del dispositivo è stata confermata dal paragone di fotogrammi ottenuti in tempi diversi e con diverse esposizioni. Ne risulta un approssimazione, nel calcolo del lato della elementare, superiore al 0,005 Å, più che sufficiente per i nostri scopi.

Per due sistemi, quello tra gli idrossidi di calcio e di cadmio e quello tra gli idrossidi di nichelio e di cobalto bivalenti abbiamo esaminati, oltre alla soluzione solida equimolecolare, anche una serie di prodotti contenenti quantità più o meno grandi dell'uno e dell'altro idrossido, allo scopo di vedere se la deformazione del reticolo segue la legge di Vegard, cioè se varia proporzionalmente alla composizione. Per i due sistemi suindicati la legge di Vogard è seguita esattamente.

Non tutti gli idrossidi però della serie romboedrica sono capaci di fornire soluzioni solide tra di loro, pur avendo tutti la stessa forma cristallina e celle elementari simili. Si osserva, ad es., che l'idrossido di magnesio forma soluzioni solide con quelli di cobalto, nichelio e manganese bivalenti, ma non con quelli di cadmio e di calcio, mentre dall'altro lato può dare soluzioni solide con quello di zinco di cui, come è noto, si conosce solo con sicurezza una modificazione rombica e non se ne conosce alcuna romboedrica.

La solubilità allo stato solido dell'idrossido di zinco in quelli di magnesio, di cobalto e di nichelio più che ad un eventuale polimorfismo dell'idrossido di zinco, che non ha avuto sinora conferma sperimentale diretta (almeno per quanto riguarderebbe una sua modificazione romboedrica, essendo solo state sinora descritte una forma rombica ed una dubbia forma cubica), si deve attribuire alla grande analogia nelle dimensioni dell'ione zinco con quelli magnesio, nichelio, cobalto bivalenti.

Anche per la serie degli idrossidi, come abbiamo già osservato per altri composti, la causa principale, se non unica, dell'isomorfismo (inteso come capacità di formare soluzioni solide) si deve ricercare nelle dimensioni geometriche dei gruppi isomorfi. La grande vicinanza nelle dimensioni degli ioni zinco, magnesio, cobalto, nichelio, ferro bivalenti, ne consente la miscibilità allo stato solido.

Gli idrossidi di cadmio e calcio, che pur sono miscibili tra di loro ed anche con l'idrossido manganoso, non lo sono invece coi precedenti perchè gli ioni Cd^{++} e Ca^{++} hanno un diametro atomico molto maggiore di quelli.

In tutti quei casi in cui abbiamo constatato la formazione di soluzioni solide, abbiamo pure osservato la massima regolarità nelle variazioni delle costanti reticolari e delle intensità relative delle linee dei fotogrammi: in nessun caso si è osservata formazione di soluzioni solide a distribuzioni regolari di atomi, del tipo che suppone Tammann.

Si è trovato per il rapporto assiale sempre dei valori intermedii a quelli dei componenti, così pure per il volume della cella elementare e per la densità, che risultano abbastanza concordanti coi valori che si calcolerebbero da una funzione lineare con la composizione.

PARTE SPERIMENTALE.

Sistema $Ni(OH)_2$—$Co(OH)_2$. — Gli idrossidi puri e le soluzioni solide al 20, 35, 50, 70 % di nichelio, sono stati ottenuti per precipitazione, alla temperatura di ebollizione, da soluzioni contenenti quantità corrispondenti dei cloruri di nichelio e di cobalto, con una soluzione diluita di idrato potassico. I precipitati lavati rapidamente alla pompa con acqua, alcool ed etere sono stati seccati a 100° in corrente di azoto; in questo

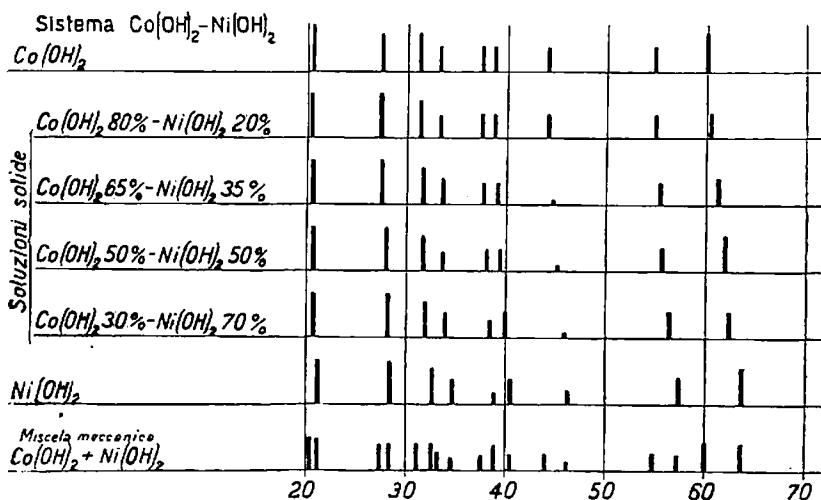



Fig. 2.

modo non si ebbe ossidazione apprezzabile dell'idrato cobaltoso. Allo stato secco le soluzioni solide sono più stabili e imbruniscono solo dopo lunga esposizione all'aria. Sono state fotografate con la radiazione emessa di un anticatodo di nichelio.

Sono pure stati riesaminati gli idrossidi puri. Diamo nelle unite tabelle anche i risultati che ad essi si riferiscono, perchè sono da ritenersi, in merito ai nuovi dispositivi sperimentali, più esatti di quelli precedentemente pubblicati ed anche perchè la conoscenza esatta delle costanti degli idrossidi puri è necessaria per il confronto colle dimensioni reticolari delle loro soluzioni solide.

Risulta per l'idrossido di nichelio a = 3,075 Å, c/a = 1,50; per quello di cobalto a = 3,190 Å, c/a = 1,46.

Per le soluzioni solide, avendosi una sostituzione parziale degli atomi metallici che occupano la posizione (0 0 0) nella cella elementare dello idrossido puro, con altri a diametro diverso si avrà una deformazione nelle dimensioni della cella che, date le grandi analogie nei reticoli dei due composti, dovrebbero essere proporzionali alla percentuale degli atomi sostituiti. Questo difatti si verifica sperimentalmente.

Le linee dei fotogrammi del precipitato, contenente quantità equimolecolari dei due idrossidi, si ordinano perfettamente nel sistema romboedrico per un rapporto assiale di 1,48 e si calcola per il lato della cella elementare 3,13 Å (teorico secondo la legge di Vegard 3,132). Non compare nel fotogramma nessuna linea che non sia ordinabile secondo tale supposizione. Nelle tabelle I e II sono dati per gli idrossidi puri, per le diverse soluzioni solide e per ogni faccia i relativi seni degli angoli di riflessione, le intensità osservate, le distanze reticolari ed il lato della cella elementare. Anche nelle intensità delle linee, oltre che nelle loro posizioni, si ha una relazione lineare colla composizione.

TABELLA 1.

h k l	$Co(OH_2)$				$(CO, Ni)(OH)_2$ $Co(OH)_2$ 50% $Ni(OH)_2$ 50%				$Ni(OH)_2$			
	Sen$\theta/_2$	I. oss.	d	a	Sen$\theta/_2$	I. oss	d	a	Sen$\theta/_2$	I. oss.	d	a
0 0 2 1 0 1	0,348	ff	2,376	3,24 3,18	0,357	ff	2,322	3,13	0,369	ff	2,246	2,99
1 0 2	0,461	ff	1,784	3,19	0,474	ff	1,746	3,11	0,475	ff	1,745	3,07
1 1 0 0 0 3	0,519	f	1,595	3,19 3,25	0,530	f	1,563	3,13	0,542	f	1,530	3,06
1 1 1	0,549	mf	1,508	3,19	0,557	m	1,485	3,13	0,572	m	1,449	3,06
1 0 3	0,613	mf	1,350	3,18	0,619	m	1,336	3,12	0,625	md	1,326	3,06
2 0 1	0,627	mf	1,320	3,18	0,637	mf	1,300	3,13	0,650	mf	1,275	3,07
1 2 1	0,818	f	1,012	3,17	0,826	mf	1,002	3,13	0,842	mf	0,984	3,07
1 2 2	0,873	f	0,951	3,19	0,883	f	0,938	3,13	0,897	f	0,923	3,08

TABELLA 2.

h k l	$(Co,Ni)(OH)_2$ $Co(OH)_2$ 80% $Ni(OH)_2$ 20%				$(Co,Ni)(OH)_2$ $Co(OH)_2$ 65% $Ni(OH)_2$ 35%				$(Co,Ni)(OH)_2$ $Co(OH)_2$ 30% $Ni(OH)_2$ 70%			
	Sen$\theta/_2$	I. oss.	d	a	Sen$\theta/_2$	I. oss.	d	a	Sen$\theta/_2$	I. oss.	d	a
1 0 1	0,384	ff	2,328	3,12	0,355	ff	2,332	3,12	0,356	ff	2,322	3,09
1 0 2	0,510	ff	1,751	3,13	0,465	ff	1,782	3,13	0,474	ff	1,746	3,09
1 1 0	0,569	f	1,571	3,14	0,528	f	1,567	3,13	0,531	f	1,559	3,12
1 1 1	0,597	m	1,496	3,16	0,556	m	1,489	3,14	0,559	m	1,482	3,11
1 0 3					0,613	m	1,348	3,15	0,621	m	1.333	3,10
2 0 1 / 1 1 2	0,683	mf	1,307	3,15 / 3,16	0,632	mf	1,311	3,15 / 3,14	0,640	mf	1,294	3,11
2 0 2	0,758	m	1,178	3,16								
1 2 1	0,884	mf	1,010	3,16					0,833	mf	0,994	3,11
1 2 2					0,876	m	0,946	3,15	0,886	mf	0,935	3,12

Nella tabella III sono paragonati i valori osservati per il lato della cella elementare con quelli che si calcolano secondo la legge di Vegard, sono pure uniti i volumi della cella elementare, le densità teoriche e quelle calcolate.

TABELLA 3.

Composizione	*a* sperimentale	*a* teorico	c/a	V	*d* sperimentale	*d* teorico
$Co(OH)_2$ . .	3,19		1,46	41,12	3,75	
» 80%	3,16	3,166	1,47	40,15	3,82	3,818
» 65%	3,15	3,148	1,475	39,90	3,865	3,869
» 50%	3,13	3,132	1,48	39,28	3,92	3,92
» 30%	3,11	3,102	1,49	38,50	4,002	4,005
$Ni(OH)_2$ . .	3,07		1,50	37,63	4,09	

Per le soluzioni solide all'80 % ed al 30 % di $Co(OH)_2$ si è tenuto rispettivamente nel calcolo 1,47 ed 1,49 come rapporti assiali.

Viene così dimostrato che i due idrossidi di nichelio e cobalto bivalenti sono perfettamente isomorfi e possono dare per precipitazione

soluzioni solide, in tutti i rapporti, le cui costanti reticolari seguono esattamente la legge di Vegard.

TABELLA 4.

Miscela meccanica $Ca(OH)_2 + Cd(OH)_2$				Miscela meccanica $Co(OH)_2 + Ni(OH)_2$			
$\theta/_2$	I. oss.	Linee del $Ca(OH)_2$ h k l	Linee del $Cd(OH)_2$ h k l	$\theta/_2$	I. oss.	Linee del $Co(OH)_2$ h k l	Linee del $Ni(OH)_2$ h k l
11,8	m	0 0 1		20,5	f	0 0 2 1 0 1	
15	d		1 0 0	21,3	f		0 0 2 1 0 1
17,9	f	1 0 1	1 0 1	27,5	mf	1 0 2	
23,9	mf	1 0 2		28,5	f		1 0 2
24,9	mf		1 0 2	31,3	mf	1 1 0	
26,1	mf	1 1 0		32.8	mf		1 1 0
26,5	d		1 1 0	33,3	m	1 1 1	
28,1	mf	1 1 1	1 1 1	34,8	md		1 1 1
30,9	md		2 0 0	37,6	m	1 0 3	
31.6	d	1 0 3 2 0 1		39	mf	2 0 1	1 0 3
32,5	m		2 0 1	40,6	md		2 0 1
33,7	mf		1 1 2 1 0 3	44,2	m	2 0 2	
35,3	md	1 1 2		46,4	d		2 0 2
36 5	d	2 0 2		54,9	m	1 2 1	
37,6	m		2 0 2	57,5	m		1 2 1
41,3	d		1 1 3	60	mf	1 2 2	
42,7	mf	1 0 4	1 2 0	63,7	mf		1 2 2
44 2	md		1 2 1				
47,3	d	1 2 2					
49,5	mf		1 2 2				
50,2	d	1 1 4					
53,9	d	2 0 4 2 1 3					
56,3	md		3 0 2				

Soltanto per precipitazione contemporanea si hanno soluzioni solide. mentre alla temperatura ordinaria non si osserva diffusione allo stato solido, macinando insieme gli idrossidi puri preparati separatamente e seccati. Una intima miscela meccanica dei due idrossidi di nichelio e cobalto preparata nell'inverno 1926 è stata conservata per circa due anni in boccette paraffinate ed è stata rifotografata nel maggio 1928. Il fotogramma presenta le linee dei due idrossidi (tabella IV) separate e nelle identiche posizioni che si ritrovano nei fotogrammi degli idrossidi semplici, dimostrando che non si è avuto formazione di soluzioni solide.

Nella fig. 2, sono rappresentate schematicamente le linee dei fotogrammi degli idrossidi di nichelio e di cobalto puri, della loro miscela meccanica e delle soluzioni solide ottenute per precipitazione. Si osserva nettamente per queste ultime lo spostamento delle linee dei fotogrammi.

Sistema $Ca(OH)_2$—$Cd(OH)_2$. — Abbiamo esaminato gli idrossidi puri e le soluzioni solide al 25, al 50, ed al 75% di idrossido di calcio, che abbiamo precipitato da soluzioni non troppo diluite e con un eccesso di potassa caustica. I precipitati rapidamente filtrati alla pompa, lavati con alcool ed etere sono stati seccati a 100° in corrente di azoto. Per evitare la carbonatazione superficiale durante la presa dei fotogrammi, che è molto

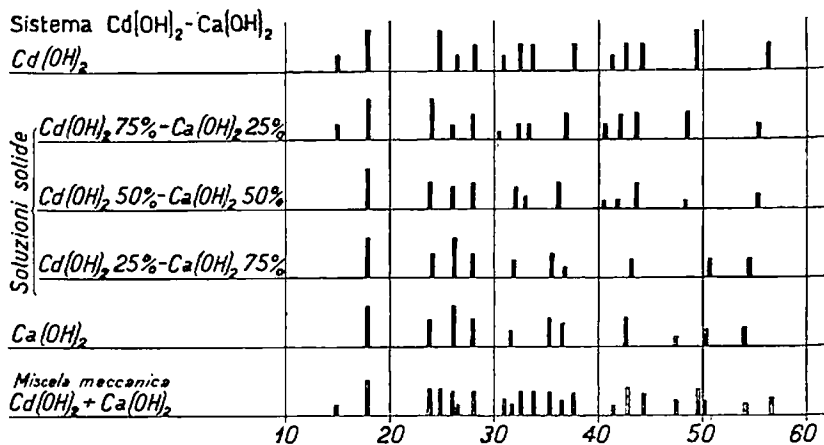



Fig. 3.

nociva in quanto l'effetto di diffrazione è sopratutto superficiale, specialmente per le radiazioni molli usate, abbiamo bakelizzato i tubicini di carta di 1 mm. di diametro, che dovevano venir impiegati per contenere il preparato. In questo modo si sommano alle linee di diffrazione proprie di questo, quelle della bakelite, che sono facilmente riconosci-

bili; si hanno però dei fotogrammi meno nitidi, con un minor numero di linee, per l'assorbimento per opera della bakelite delle deboli radiazioni riflesse. Abbiamo usato per tutti questi fotogrammi le radiazioni di un anticatodo di rame.

Tabella 5.

h k l	$Cd(OH)_2$				$(Ca, Cd)(OH_2)$ $Ca(OH)_2$ 50% $Cd(OH)_2$ 50%				$Ca(OH)_2$			
	Sen$\theta/_2$	I. oss.	d	a	Sen$\theta/_2$	I. oss.	d	a	Sen$\theta/_2$	I. oss.	d	a
0 0 1									0,204	mf	3,770	2,64
1 0 0	0,258	md	2,976	3,43								
1 0 1	0,307	f	2,507	3,43	0,306	f	2,521	3,43	0,308	f	2,502	3,46
1 0 2	0,421	f	1,830	3,43	0,410	mf	1,858	3,44	0,405	mf	1,902	3,50
1 1 0	0,444	md	1,734	3,46	0,446	md	1,728	3,45	0,441	f	1,748	3,49
1 1 1	0,471	mf	1,636	3,48	0,466	mf	1,652	3,51	0,469	mf	1,640	3,50
2 0 0	0,513	md	1,504	3,47								
2 0 1	0,537	mf	1,434	3,47					0,523	md	1,471	3,51
1 0 3	0,554	mf	1,389	3,47	0,543	md	1,418	3,49				
1 1 2									0,577	mf	1,434	3,52
2 0 2	0,610	mf	1,263	3,46	0,604	md	1,275	3,48	0,595	md	1,293	3,51
1 1 3	0,660	md	1,168	3,47								
1 2 0	0,677	mf	1,138	3,47	0,672	md	1,145	3,49				
1 0 4									0,677	mf	1,138	3,52
1 2 1	0,697	mf	1,104	3,47	0,689	md	1,117	3,50				
1 2 2	0,760	f	1,026	3,47	0,742	m	1,037	3,50	0,735	d	1,047	3,52
1 1 4					0,772	d	0,997	3,50	0,767	md	1,003	3,50
3 0 2	0,832	mf	0,926	3,48	0,823	md	0,935	3,51				
2 0 4 / 2 1 3									0,808	md	0,952	3,50 / 3,54

Per l'idrossido di calcio, calcoliamo come lato della cella elementare $a = 3{,}52$ Å ed un rapporto assiale $c/a = 1{,}40$, un volume molecolare $52{,}95\ 10^{-24}$ cc., una densità di 2,30, valori concordanti con quelli pubblicati da R. G. Levi ([5]).

([5]) *G. R. Levi*, Giorn. di Chim. Ind. Appl., 6, 333 (1924).

Per l'idrossido di cadmio risulta $a = 3,47$ Å, $c/a = 1,355$, $V = 49,00$, $d = 4,92$.

L'analogia nelle dimensioni delle due celle ne fa prevedere l'isomorfismo. Difatti tutte le linee dei fotogrammi delle soluzioni solide ottenute per precipitazione, che sono in fig. 3 rappresentate schematicamente accanto alle linee degli idrossidi puri, si ordinano, nel diagramma di Hull, per rapporti assiali intermedi a quelli dei componenti, e si calcolano così per il lato e per l'altezza della cella elementare pure dei valori intermedi.

Nelle tabelle V e VI sono raccolti i principali valori che risultano dal calcolo diretto dei fotogrammi.

TABELLA 6.

h k l	$(Ca, Cd)(OH)_2$ — $Ca(OH)_2$ 75 %, $Cd(OH)_2$ 25 %				$(Ca, Cd)(OH)_2$ — $Ca(OH)_2$ 25 %, $Cd(OH)_2$ 75 %			
	Sen $\theta/_2$	I. oss.	d	a	Sen $\theta/_2$	I. oss.	d	a
1 0 0					0,208	md	2,988	3,44
1 0 1	0,302	f	2,545	3,47	0,301	f	2,562	3,48
1 0 2	0,407	md	1,893	3,50	0,406	f	1,894	3,50
1 1 0	0,440	f	1,750	3,50	0,438	md	1,758	3,51
1 1 1	0,466	mf	1.651	3,51	0,469	m	1,643	3,49
2 0 0					0,508	md	1,515	3,49
2 0 1	0,529	md	1,454	3,51	0,537	m	1,434	3,47
1 0 3					0,540	m	1,424	3,49
1 1 2	0,543	mf	1,417	3,50				
2 0 2	0,597	md	1,288	3,51	0,601	mf	1,281	3,49
1 1 3					0,653	md	1,178	3,48
1 2 0					0,658	mf	1,143	3,49
1 0 4	0,683	m	1,128	3,52				
1 2 1					0,688	mf	1,119	3,51
1 2 2					0,744	mf	1,034	3,49
1 1 4	0,772	md	0,998	3,51				
3 0 2					0,826	md	0,932	3,49
2 0 4	0,810	md	0,950	3,52				

Nella tabella VII sono invece paragonati i valori sperimentali, pure ottenuti dal calcolo dei fotogrammi, delle costanti reticolari, del volume della cella elementare e della densità, con quelli che si calcolano ammettendo che esista una relazione lineare tra dimensioni reticolari e composizione. Si osserva, come per il sistema idrossidi di nichelio e di cobalto, un pieno accordo con la legge di Vegard, e si dimostra così il perfetto isomorfismo e la completa miscibilità allo stato solido dei due idrossidi di cadmio e calcio, che trova la sua ragione nell'analogia dei diametri atomici del calcio e del cadmio (2,12 e 2,06 Å).

TABELLA 7.

Composizione	*a* sperimentale	*a* teorico	c/a	V	*d* sperimentale	*d* teorica
$Ca(OH)_2$ . .	3,52		1,40	52,95	2,30	
» 75%	3,51	3,508	1,38	51,70	2,861	2,95
» 50%	3,50	3,495	1,38	51,22	3,57	3,61
» 25%	3,49	3,483	1,38	50,77	4,20	4,26
$Cd(OH)_2$ . .	3,47		1,355	49,00	4,92	

Sistema $Co(OH)_2$—$Mg(OH)_2$. — La grande analogia nelle dimensioni degli ioni metallici fa prevedere anche per questi idrossidi un perfetto isomorfismo.

Infatti la soluzione solida al 50 % molecolare dei due idrossidi, esaminata con anticatodo di cobalto, fornisce dei fotogrammi con delle linee nette in posizioni esattamente intermedie e quelle degli idrossidi puri. Nella tabella VIII sono riportati i risultati del calcolo dei fotogrammi.

TABELLA 8.

h k l	$Mg(OH)_2$				$(Co, Mg)(OH)_2$ $Co(OH)_2$ 50% $Mg(OH)_2$ 50%				$Co(OH)_2$			
	Senθ/2	I. oss.	d	a	Senθ/2	I. oss.	d	a	Senθ/2	I. oss.	d	a
0 0 1	0,235	md	3,882	2,62								
1 0 0	0,350	m	2,557	2,94					0,325	md	2,751	3,17
1 0 1 / 0 0 2	0.385	ff	2,329	3.09	0,382	f	2,345	3,14 / 3,15	0,379	f	2,360	3,17 / 3,21
1 0 2	0,504	f	1,772	3,10	0,503	f	1,783	3,16	0,505	ff	1,786	3,19
1 1 0	0,574	f	1,556	3,11	0,570	f	1,572	3,15	0,563	f	1,587	3,17
1 1 1	0.604	mf	1,475	3,10	0,599	md	1,490	3,14	0,595	mf	1,505	3,19
1 0 3	0,670	mf	1,334	3,11	0,662	m	1,350	3,15	0,665	m	1,345	3,18
1 1 2 / 2 0 1	0,691	mf	1,294	3,11	0,685	m	1,305	3,15 / 3,14	0,675	m	2,324	3,21 / 3,19
2 0 2	0,759	md	1,171	3,12					0,758	md	1,179	3,19
1 2 1	0.889	mf	1,004	3.12					0,883	mf	1,012	3,17
0 0 5	0,945	md	0.947	3,11								

Calcoliamo, con la camera di precisione, per l'idrossido di magnesio a = 3,11 Å, c/a = 1,52, per quello di cobalto a = 3,195 Å, c/a 1,48, valori concordanti con quelli precedentemente noti ([6]).

Per la soluzione solida troviamo un a = 3,15 Å (teorico 3,15) c/a = 1,48, un volume della cella elementare di 40,02 10^{-24} cmc.

La densità calcolata risulta 3,143 (teorico 3,075).

Le soluzioni solide tra gli idrossidi di cobalto e di magnesio seguono perciò esattamente la legge di Vegard e anche le intensità delle linee risultano intermedie a quelle che si osservano per gli idrossidi puri.

Sistema $Ni(OH)_2$—$Mg(OH)_2$. — Gli ioni nichelio e magnesio bivalenti presentano dimensioni quasi identiche (entrambi 0,78 Å di raggio secondo Goldschmidt).

Dall'esame degli ossidi risulterebbe 0,77 Å come raggio dell'ione Ni^{++}, 0,78 per quello Mg^{++}.

Si prevede quindi anche per i loro idrossidi un perfetto isomorfismo, che è stato ora confermato sperimentalmente.

([6]) *G. Natta* ed *A. Rejna*, Rend. R. Acc. Lincei, 4, 48 (1926); *G. R. Levi*, ed *A. Ferrari*, Rend. R. Acc. Lincei, 33, 397 (1924); *G. Aminoff*, Geol. Fören. Stockholm. Förhandl., 41, 407 (1919).

TABELLA 9.

h k l	$Ni(OH)_2$				$(Ni,Mg)(OH)_2$ $\frac{Mg(OH)_2\ 50\%}{Ni(OH)_2\ 50\%}$				$Mg(OH)_2$			
	Sen$\theta/2$	I. oss.	d	a	Sen$\theta/2$	I. oss.	d	a	Sen$\theta/2$	I. oss.	d	a
1 0 0	0,324	md	2,560	2,95					0,314	md	2,640	3,05
0 0 2	0,369	ff	2 246	2,99	0,356	f	2,331	3,09	0,356	ff	2,328	3,07
1 0 2	0,475	ff	1,745	3,07	0,470	f	1,765	3,10	0,466	f	1,780	3,11
1 1 0 / 0 0 3	0,542	f	1,530	3,06	0,538	mf	1,540	3,08 / 3,07	0,534	f	1,552	3,10
1 1 1	0,572	m	1,449	3,06					0,580	mf	1,479	3,11
1 0 3 / 2 0 0	0,625	md	1,326	3,06					0,606	mf	1,366	3,12
1 1 2 / 2 0 1	0,650	mf	1,275	3,07	0,645	md	1,283	3,08 / 3,09	0,639	mf	1,297	3,11
2 0 2									0,708	md	1,170	3 11
1 2 1	0,842	mf	0,984	3,07	0,838	md	0,988	3,09	0,824	m	1,006	3,14

Dall'esame, con la camera di precisione e con la radiazione di un anticatodo di nichelio, degli idrossidi puri e della soluzione solida al 50 % molecolare di questi, risulta:

Per l'idrossido di nichelio a = 3,07 Å, c = 4,61 Å, c/a = 1,50, v = 37,63 10^{-24} cm^3, d = 4,09; per quello di magnesio a = 3,11, c/a = 1,52, c = 4,73, valori concordi con quelli già noti.

Per la soluzione solida risulta a = 3,09 Å (teorico 3,09), c = 4,67 Å, c/a = 1,51, un volume della cella elementare di 38,62 10^{-24} cmc., una densità calcolata 3,242 (teorico 3,245).

Sistema $Cd(HO)_2$—$Mn(OH)_2$. — La differenza tra gli ioni manganese e cadmio bivalenti sono notevoli (i raggi atomici calcolati dagli ossidi risultano rispettivamente 0,90 e 1,04 Å) ed una notevole differenza si osserva pure nelle grandezze reticolari degli idrossidi.

Malgrado ciò si è osservato che questi forniscono pure soluzioni solide per precipitazione. Data la facile ossidabilità dell'idrato manganoso questo e le sue soluzioni solide sono stati precipitati, filtrati e lavati in atmosfera di idrogeno e sono stati seccati in corrente dello stesso gas. Sono stati esaminati, con la radiazione di un anticatodo di ferro, i preparati contenuti in tubetti di carta bakelizzata.

TABELLA 10.

h k l	$(Mn, Cd)(OH)_2$ $Mn(OH)_2$ 50 % $Cd(OH)_2$ 50 %				$Cd(OH)_2$			
	Sen θ/2	I. oss.	d	a	Sen θ/2	I. oss.	d	a
1 0 0					0,324	md	2,985	3,44
1 0 1	0,391	mf	2,478	3,37	0,384	mf	2,519	3,45
1 0 2	0,531	f	1,823	3,39	0,525	f	1,839	3,44
1 1 0	0,566	m	1,706	3,41	0,559	mf	1,734	3,47
1 1 1	0,604	mf	1,600	3,40	0,595	f	1,625	3,46
2 0 1	0,687	md	1,406	3,40	0,677	mf	1,428	3,46
1 0 3 / 1 1 2					0,694	md	1,392	3,47 / 3,46
2 0 2					0,763	md	1,265	3,46
1 1 3					0,829	md	1,166	3,47
1 2 0					0,848	md	1,140	3,48
1 2 1	0,892	m	1,084	3,40	0,876	ff	1,104	3,47
1 2 2					0,942	mf	1,026	3,47

L'idrossido manganoso puro presenta linee molto sbandate, il calcolo delle dimensioni reticolari risulta perciò incerto, ma abbastanza concordante col valore 3,34 Å osservato da Aminoff (7) per il lato della cella elementare.

Per l'idrossido di cadmio risulta a = 3,475 Å, c/a = 1,35.

La soluzione solida al 50 % molecolare fornisce dei fotogrammi abbastanza chiari le cui linee sono allontanate rispetto a quelle corrispondenti dell'idrossido di cadmio. Non si osservano linee che non siano ordinabili, secondo un'ipotesi di una struttura romboedrica con un c/a = 1,37.

Risulta a = 3,400 Å, c = 4,655 Å, V = 46,6 10^{-24}cmc., d = 4,280.

Il valore di *a* risulta di circa 0,007 Å minore del teorico, ma la mancanza di valori esatti per le costanti reticolari dell'idrossido manganoso non permette di determinare con esattezza il valore teorico di *a* per la soluzione solida. La leggera contrazione del reticolo che si osserverebbe, è però un caso frequente per le soluzioni solide. Viene così confermato anche per gli idrossidi di cadmio e manganese biva-

(7) *G. Aminoff*, l. c.

lenti, l'isomorfismo e la possibilità di ottenere tra questi soluzioni solide per precipitazione.

Sistema $Ni(OH)_2$—$Cd(OH)_2$. — Per precipitazione contemporanea non si hanno soluzioni solide ma miscele meccaniche dei due idrossidi. Infatti i fotogrammi delle polveri presentano entrambi i sistemi di linee degli idrossidi semplici nelle loro posizioni inalterate. Questa mancanza di solubilità allo stato solido è da attribuirsi alla notevole differenza che sussiste tra i diametri atomici degli ioni metallici (0,77 e 0,90 Å) e quindi alla grande diversità delle dimensioni reticolari degli idrossidi.

Sistema $Ca(OH)_2$—$Mg(OH)_2$. — Analogamente a quanto si è visto pel sistema $Ni(OH)_2$—$Cd(OH)_2$ non si hanno per il sistema $Ca(OH)_2$—$Mg(OH)_2$

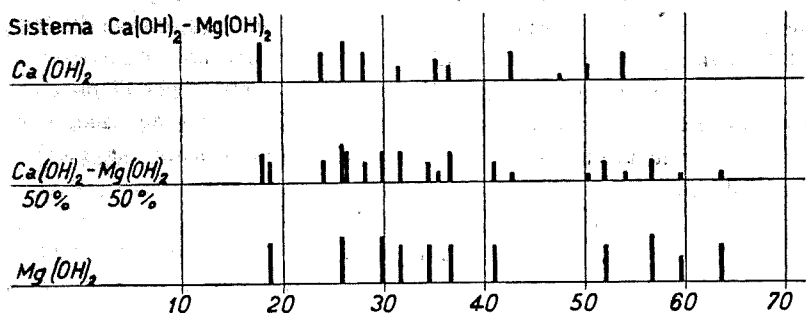



Fig. 4.

soluzioni solide per precipitazione. Il fotogramma del prodotto al 50 % ottenuto per precipitazione e rappresentato schematicamente in fig. 4, presenta separate e nelle loro posizioni immutate le linee di due idrossidi puri. Anche qui come per gli idrossidi di nichelio e cadmio la mancanza di isomorfismo si deve attribuire alla grande differenza di diametro che presentano i cationi calcio e magnesio (questi hanno rispettivamente raggi ionici di 1,06 e 0,78 Å).

Sistema $Zn(OH)_2$—$Mg(OH)_2$. — L'idrossido di zinco, secondo i vecchi dati della cristallografia, non appare isomorfo con gli idrossidi romboedrici. Presenta una modificazione rombica avente i rapporti assiali a : b : c = 0,6048 : 1 : 0,5763 che è stata esaminata anche coi raggi X da Gottfried e Mark [8]. Della modificazione monometrica, osservata soltanto da Becquerel e Boedeker [9] non si ha nella letteratura nessuna ulteriore conferma [10].

[8] *C. Gottfried* ed *H. Mark*, Zeit. Kryst., 65, 416 (1927). [9] *Becquerel*, Comptes Rend., 34, 30 (1852); *Boedeker*, Lieb. Ann., 94, 358 (1855). [10] *Surawiez*, Berichte, 27, 1315 (1894).

Dall'esame dell'ossido di zinco e del carbonato, si dedurrebbe per l'ione zinco bivalente un raggio atomico [11] leggermente inferiore a quello del magnesio e non superiore come suppone il Goldschmidt [12]. Potrebbe giustificarsi così la diversa struttura cristallina dell'idrossido di zinco.

Noi abbiamo esaminato i prodotti ottenuti per precipitazione, con la quantità strettamente necessaria di potassa caustica, da una soluzione dei cloruri di zinco e magnesio, prevedendo, date le analogie nei diametri atomici dei cationi, la formazione di soluzioni solide tra gli idrossidi.

Il prodotto contenente il 75 % molecolare di $Mg(OH)_2$ ed il 25 % di $Zn(OH)_2$ è stato esaminato con le radiazioni di un anticatodo di rame.

Il fotogramma presenta le linee dell'idrossido di magnesio debolmente allontanate, e questo dimostra che lo zinco è entrato in soluzione solida mantenendo il reticolo dell'idrossido di magnesio.

Questo confermerebbe l'ipotesi già da noi prospettata che l'ione zinco bivalente abbia un diametro atomico inferiore a quello del magnesio, sebbene le dimensioni dell'atomo neutro di magnesio siano maggiori di quello di zinco.

TABELLA 11.

h k l	(Mg, Zn)(OH)$_2$ Mg(OH)$_2$ 75 % Zn(OH)$_2$ 25 %				Mg(OH)$_2$			
	Sen θ/$_2$	I. oss.	d	a	Sen θ/$_2$	I. oss.	d	a
1 0 0	0,321	mf	2,404	2,77	0,319	f	2,416	2,78
1 0 2	0,438	mf	1,758	3,06	0,434	ff	1,772	3,10
1 1 0	0,499	mf	1,543	3,08	0,494	ff	1,559	3,11
1 1 1	0,526	m	1,464	3,08	0,522	f	1,475	3,10
1 0 3	0,571	md	1,346	3,07	0,565	f	1,360	3,11
1 1 2	0,601	md	1,281	3,09	0,594	f	1,295	3,11
2 0 2	0,662	md	1,163	3,08	0,655	f	1,174	3,11
1 2 1	0,777	md	0,990	3,09	0,787	f	1,004	3,12
0 0 5	0,809	mf	0,951	3,09	0,815	ff	0,954	3,11
1 0 5					0,861	mf	0,894	3,12
1 2 3	0,899	md	0,856	3,10	0,895	f	0,860	3,13

[11] *G. Natta*, questa Gazzetta, 58, 354 (1928). [12] *G. Goldschmidt*, Geoch. Verteilungsgesetze d. Elemente, 7. Norske Vid. Akad. Oslo (1927).

Calcoliamo per la soluzione solida esaminata, un lato della cella elementare di 3,09 Å, un c/a = 1,54 e quindi c = 4,76 Å. un volume della cella di 39,35 10^{-24} cmc., una densità di 2,98.

È interessante osservare l'aumento di rapporto assiale della soluzione solida che rappresenta il valore maggiore osservato per gli idrossidi.

Dalla deformazione del reticolo si calcolerebbe per la modificazione romboedrica dell'idrossido di zinco (supposto che questa modificazione esista) un rapporto assiale c/a = 1,60 ed un lato della cella elementare di 3,03 Å, altezza c = 4,85 Å. Ammettendo per questa ipotetica modificazione dell'idrossido di zinco lo stesso valore del parametro, per le posizioni dell'ossigeno, supposto per l'idrossido di magnesio, si calcolerebbe per l'ione zinco un raggio atomico di 0,03 Å inferiore a quello del magnesio bivalente.

Sistema $Ni(OH)_2$—$Zn(OH)_2$. — Si possono estendere a questo sistema le stesse considerazioni fatte per il sistema $Mg(OH)_2$—$Zn(OH)_2$.

La soluzione solida al 65 % di $Ni(OH)_2$ e al 35 % di $Zn(OH)_2$ è stata esaminata con la radiazione di un anticatodo di nichelio. I fotogrammi presentano le linee dell'idrossido di nichelio leggermente allontanate, tutte facilmente ordinabili con un c/a = 1,52. Si calcola per questa soluzione solida un lato della cella elementare di 3,04 Å, c = 4,62 Å, V = 36,97 10^{-24} cmc., d = 4,268.

TABELLA 12.

h k l	(Ni, Zn)(OH)₂ $Ni(OH)_2$ 65 % $Zn(OH)_2$ 35 %				$Ni(OH)_2$			
	Sen θ/2	I. oss.	d	a	Sen θ/2	I. oss.	d	a
1 0 0					0,324	md	2,560	2,95
1 0 1	0,373	mf	2,223	2,95	0,369	ff	2,246	2,99
1 0 2	0,478	mf	1,732	3,03	0,475	ff	1,745	3,07
1 1 0	0,545	md	1,520	3,04	0,542	f	1,530	3,06
1 1 1					0,572	m	1,449	3,06
1 0 3					0,625	md	1,326	3,06
2 0 1 1 1 2	0,661	md	1,261	3,04 3,02	0,650	mf	1 275	3,07
1 2 1	0,851	md	0,973	3,04	0,842	mf	0,984	3,07

Si ha una contrazione, rispetto al valore osservato per l'idrossido di nichelio (3,07 Å), di 0,03 Å, si calcolerebbe perciò per lo zinco ione bivalente e per l'ipotetica modificazione romboedrica dell'idrossido di zinco delle dimensioni leggermente inferiori a quelle calcolate dal sistema $Mg(OH)_2$—$Zn(OH)_2$.

Non si sono esaminati per questo sistema e per tutti quelli che comprendono l'idrossido di zinco soluzioni solide più ricche di zinco perchè con il metodo delle polveri non è possibile esaminare le eventuali soluzioni solide nella modificazione rombica del $Zn(OH)_2$.

Sistema $Co(OH)_2$—$Zn(OH)_2$. — Anche per questo sistema si è osservata la formazione di soluzioni solide per precipitazione.

Con anticatodo di cobalto si è esaminato oltre all'idrossido puro anche la soluzione solida al 75 % di $Co(OH)_2$ e al 25 % di $Zn(OH)_2$.

TABELLA 13.

h k l	$(Co, Zn)(OH)_2$ — $Co(OH)_2$ 75 %, $Zn(OH)_2$ 25 %				$Co(OH)_2$			
	Sen θ/2	I. oss.	d	a	Sen θ/2	I oss.	d	a
1 0 0					0,325	md	2,751	3,17
1 0 1	0,380	mf	2,350	3,14	0,379	ff	2,360	3,17
1 0 2	0,503	mf	1,775	3,15	0,505	ff	1,786	3,19
1 1 0	0,570	m	1,568	3,14	0,563	f	1,587	3,17
1 1 1	0,594	md	1,492	3,15	0,595	mf	1,505	3,19
1 0 3					0,665	m	1,345	3,18
2 0 1 / 1 1 2					0,675	m	1,324	3,19 / 3,20
2 0 2					0,758	md	1,179	3,19
1 2 1	0,886	md	1,008	3,15	0,884	mf	1,012	3,17

Risulta per quest'ultima a = 3,15 Å, c/a = 1,48, c = 4,66 Å V = 40,05 10^{-24} cmc., d = 3,948.

Si ha perciò una contrazione del lato della cella elementare di 0,04 Å per la sola sostituzione del 25 % degli ioni Zn^{++} nel reticolo del $Co(OH)_2$.

È questa una delle maggiori contrazioni osservate.

Risulterebbe teoricamente per l'ipotetica modificazione romboedrica del $Zn(OH)_2$ e per l'ione zinco bivalente delle dimensioni un poco superiori a quelle calcolate dal sistema $Mg(OH)_2$—$Zn(OH)_2$.

RIASSUNTO.

1. Sono state preparate soluzioni solide per precipitazione con alcali da soluzioni acquose, tra gli idrossidi romboedrici dei cationi: nichelio, cobalto, magnesio, cadmio, manganese, calcio.

2. Gli idrossidi romboedrici e le loro soluzioni solide sono stati esaminati coi raggi X con il metodo delle polveri e usando una camera che permette di raggiungere una approssimazione superiore ai 0,005 Å.

Riportiamo le costanti reticolari di alcuni idrossidi in quanto, dati i dispositivi usati, si debbono ritenere più esatte di quelle precedentemente note:

	a	c	c/a	d
$Mg(OH)_2$ . . .	3,11 Å	4,73 Å	1,52	2,40
$Ni(OH)_2$ . . .	3,075	4,61	1,50	4,09
$Co(OH)_2$ . . .	3,195	4,66	1,46	3,75
$Mn(OH)_2$ . . .	3,34	4,68	1,40	3,26
$Cd(OH)_2$ . . .	3,475	4,71	1,355	4,92
$Ca(OH)_2$ . . .	3,32	4,93	1,40	2,30

3. Sono stati esaminati i sistemi: $Ni(OH)_2$—$Co(OH)_2$; $Ca(OH)_2$—$Cd(OH)_2$; $Cd(OH)_2$—$Ni(OH)_2$; $Mg(OH)_2$—$Co(OH)_2$; $Mg(OH)_2$—$Ni(OH)_2$; $Cd(OH)_2$—$Mn(OH)_2$; $Zn(OH)_2$—$Mg(OH)_2$; $Zn(OH)_2$,—$Ni(OH)_2$; $Zn(OH)_2$—$Co(OH)_2$.

4. Forniscono soluzioni solide per precipitazione soltanto gli idrossidi i di cui cationi hanno raggi atomici non molto diversi. Ad es., l'idrossido di nichelio dà soluzioni solide con quelli di magnesio, zinco, cobalto, ma non con quello di cadmio e di calcio.

5. Le costanti reticolari delle soluzioni solide variano proporzionalmente con la composizione (entro gli errori di osservazione) seguendo così la legge di Vegard. Ad es., per le seguenti soluzioni solide al 50 % dei componenti si è trovato;

	a	c	c/a	d
$(Mg, Co)(OH)_2$ . .	3,15 Å	4,66 Å	1,48	3,143
$(Mg, Ni)(OH)_2$ . .	3,09	4,67	1,51	3,242
$(Co, Ni)(OH)_2$ . .	3,13	4,63	1,48	3,92
$(Ca, Cd)(OH)_2$ . .	3.50	4,83	1,38	3,57
$(Mn, Cd)(OH)_2$ . .	3,40	4,655	1,37	4,28

e per le seguenti al 35 % ed al 25 % di $Zn(OH)_2$:

	a	c	c/a	d
$(Zn, Mg)(OH)_2$ . .	3,09 Å	4,76 Å	1,54	2,98
$(Zn, Ni)(OH)_2$ . .	3.04	4,62	1,52	4,268
$(Zn, Co)(OH)_2$ . .	3,15	4,66	1,48	3,948

6. L'idrossido di zinco, pur essendo noto come rombico, può fornire soluzioni solide per precipitazione, a struttura romboedrica, con gli idrossidi di magnesio, nichelio, cobalto.

Supponendo che le soluzioni solide dell'idrossido di zinco seguano, come le precedenti, la legge di Vegard, si calcolerebbe per una ipotetica modificazione romboedrica dell'idrossido di zinco un lato della cella elementare vicino a 3,03 Å ed un rapporto assiale vicino ad 1,60.

7. La precipitazione può considerarsi come un metodo generale per la preparazione di soluzioni solide anche per altri tipi di composti insolubili, la possibilità di ottenerle è solo subordinata alle dimensioni atomiche dei componenti.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico.

NATTA G. — Costituzione degli idrossidi e degli idrati. — II. Complessi contenenti acqua di coordinazione.

Nella prima nota pubblicata su questa Gazzetta, sulla costituzione degli idrossidi e degli idrati, avevo solo trattato della struttura reticolare di idrossidi propriamente detti, cioè di composti contenenti l'ione ossidrile, e di questo avevo studiato, attraverso l'analisi röntgenografica di una numerosa serie di idrossidi di metalli bivalenti, il comportamento rispetto ai fenomeni dell'isomorfismo e della morfotropia, in relazione anche alle sue dimensioni geometriche, sperimentalmente determinate (1).

Per determinare la funzione dell'acqua nei reticoli cristallini ho preso ora in esame certi idrati contenenti acqua di coordinazione o di cristallizzazione. In questa nota comunico appunto alcuni dati ottenuti dall'esame di complessi roseo cobaltici. In una prossima nota raccoglierò invece i risultati che ho ottenuto dall'esame di composti contemporaneamente idrossidi ed idrati, quali gli idrossidi di bario e di stronzio ottoidrati.

STRUTTURA CRISTALLINA DELL'IODURO ACQUOPENTAMMINOCOBALTICO E DELL'IODURO ESAMMINOCOBALTICO.

Tra i numerosi complessi contenenti delle molecole di acqua, in sostituzione di gruppi coordinati, quali l'ammoniaca, il cianogeno, ecc. ho scelto per primo, per uno studio röntgenografico della sua intima costituzione reticolare, il composto $[Co(NH_3)_5H_2O]I_3$ perchè ha la proprietà di cristallizzare nel sistema cubico. Tale proprietà facilita notevolmente l'esame coi raggi X, permettendo l'impiego, per la determinazione delle esatte dimensioni reticolari, del metodo delle polveri che è difficilmente applicabile allo studio dei composti che posseggono contemporaneamente una struttura complessa ed una bassa simmetria.

Per stabilire poi quali analogie strutturali sussistano tra le due serie di complessi cobaltici luteo e roseo ho anche esaminato il composto $Co(NH_3)_6I_3$ che pure cristallizza nel sistema cubico in ottaedri, che an-

(1) *G. Natta*, questa Gazzetta, 58, 344 (1928).

che apparentemente si diversificano per il colore meno intenso, da quelli del corrispondente composto della serie rosea.

L'esame di questi composti, spinto sino alla determinazione della distribuzione atomica, ci permette anche di ottenere una visione diretta dell'azione delle cosidette valenze secondarie sulla posizione effettiva dei gruppi coordinati rispetto all'elemento coordinante e di portare nuovi contributi alla conferma sperimentale delle teorie di Werner. La sostituzione di una molecola di acqua ad una delle sei molecole di ammoniaca del complesso, portando ad una apparente disimmetria molecolare, che sembra mal conciliarsi con la alta simmetria cristallografica, rende più interessante lo studio anche da un punto di vista strettamente cristallografico: inoltre la differenza dei volumi molecolari dell'ammoniaca e dell'acqua dovrà produrre una deformazione nel reticolo primitivo, che solo il metodo delle polveri può valutare con esattezza.

Ho preparato i due ioduri complessi precipitandoli per azione di massa dalle soluzioni dei corrispondenti cloruri, mediante un grande eccesso di ioduro potassico, e li ho purificati con accurate ricristallizzazioni che mi permisero di ottenere dei cristalli con delle faccie di ottaedro di oltre due millimetri di lato e di raccogliere dei cristalli che presentavano ben formate le faccie di cubo, che per lo più non compaiono o sono poco sviluppate. Specialmente l'ioduro luteo forma con preferenza degli ottaedri con profonde tremie. Ma anche certi cristalli molto scheletriformi diedero degli ottimi fotogrammi di Laue, indicando che i cristallini geminati che compongono le tremie sono quì per lo più perfettamente parallelamente orientati.

Durante il corso di questo lavoro, comparvero alcune pubblicazioni (²) sulla struttura del complesso $Co(NH_3)_6I_3$, che espongono dei risultati pienamente concordanti con quelli da me ottenuti. Tralascio perciò la discussione della struttura dell'ioduro luteo, limitandomi ad esporre i fotogrammi ed i calcoli sull'ioduro roseo. Riporto soltanto, per il confronto delle dimensioni reticolari dei due complessi, il fotogramma delle polveri dell'ioduro esamminocobaltico, dovendosi, per evitare gli errori di osservazione dovuti ai diversi dispositivi sperimentali, prendere in esame fotogrammi ottenuti in identiche condizioni.

Ho eseguito fotogrammi di Laue secondo le faccie (001) e (111). In fig. 1, è rappresentato schematicamente un fotogramma ottenuto secondo una direzione normale alla faccia di cubo dell'ioduro acqueopentamminocobaltico e la relativa proiezione gnomonica disegnata in scala ri-

(²) *R. W. Wyckoff* e *T. P. Mc Cutcheon*, Amer. Journ. Soc., **13**, 224 (1927); *H. Hentschel* ed *F. Rinne*, Ber. Sächsisch. Akad. d. Wissenschaften (1927).

dotta. È evidente la simmetria cubica, mentre l'intensità relativa delle macchie di Laue fa prevedere un tipo di struttura simile a quella faccie centrate. Con lo stesso dispositivo è stato anche esaminato un cristallo dell'ioduro luteo. Il fotogramma è perfettamente identico a quello del-

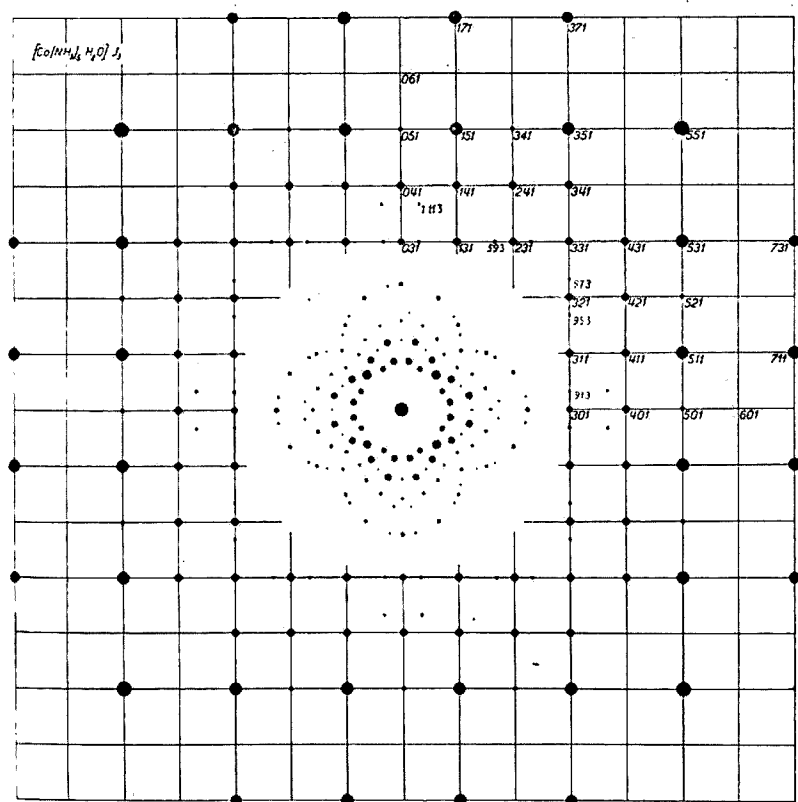



Fig. 1.

l'ioduro roseo, eccettuate quelle lievissime differenze di intensità che sono normalmente dovute alle leggere imperfezioni di centratura dei cristalli rispetto al fascio dei raggi incidenti.

La struttura dell'ioduro esamminocobaltico è stata esaurientemente discussa da Wickoff e da Hentschel e Rinne, che determinarono la posizione degli ioni cobalto ed iodio e degli atomi di azoto nella cella elementare contenente quattro molecole.

L'ioduro della serie roseo deve possedere una struttura analoga, potendosi estendere ad esso per la determinazione della struttura le stesse considerazioni che sono state portate da Wickoff e da Heutschel

in appoggio alla struttura dell'ioduro luteo, essendo perfettamente identiche come posizione ed intensità relativa le macchie dei fotogrammi di Laue dei due composti. La perfetta somiglianza di questi fotogrammi si può soltanto attribuire al basso e identico peso molecolare dei gruppi NH_3 e H_2O, che egualmente contribuiscono sulla intensità delle radiazioni riflesse, ed alla quasi identica posizione che gli atomi costituenti devono possedere nei reticoli dei due complessi.

TAB. 1. — **Laue di $[Co(NH_3)_5H_2O]J_3$ secondo la (001).**

h k l	Intensità media	n λ	h k l	Intensità media	n λ
3 0 1	d	2,165	5 3 1	ff	0,620
3 1 1	m	1,962	5 4 1	—	0,516
3 2 1	m	1,490	5 5 1	ff	0,428
3 3 1	mf	1,144	7 0 1	—	0,433
4 0 1	m	1,278	7 1 1	ff	0,428
4 1 1	mf	1,202	7 3 1	f	0,364
4 2 1	mf	0,990	7 5 1	(d)	0,312
4 3 1	m	0,837	9 1 3	dd	0,716
4 4 1	—	0,657	9 5 3	dd	0,567
5 0 1	dd	0.837	9 7 3	dd	0,513
5 1 1	ff	0,805	11 1 3	dd	0,592
5 2 1	—	0,724			

Nella tabella I sono raccolti, per un fotogramma ottenuto secondo la faccia (0 0 1) gli indici delle faccie che hanno fornito macchie di Laue, l'intensità di queste, le lunghezze d'onda relative nλ calcolate ammettendo che il lato del cubetto elementare sia di 10,84 Å (valore che come vedremo in seguito è stato calcolato con il metodo delle polveri).

Il fotogramma era stato ottenuto usando le radiazioni emesse da un anticatodo di tungsteno sotto una tensione di 60 KV., tensione alla quale corrisponde un λ min. inferiore alla minima lunghezza d'onda calcolata in base al fotogramma. Le dimensioni vere della cella elementare corrispondono perciò al valore calcolato col metodo delle polveri, e non ad un multiplo di esso.

La disposizione degli atomi nella cella elementare, per quel che riguarda gli atomi di cobalto e di iodio, corrisponde ad una speciale di-

sposizione che comprende i due tipi del salgemma e della fluorite (fig. 2). Ogni atomo di cobalto, per l'ioduro luteo, è centro di un ottaedro nei cui vertici sono poste le molecole di ammoniaca. Nell'ioduro roseo si deve ammettere che una delle sei molecole di ammoniaca dell'ioduro luteo sia indifferentemente sostituita da una molecola di acqua senza che perciò sia sostanzialmente alterata la struttura cristallina.

La posizione degli atomi nella cella rappresentata in fig. 2 risulta definita dalle seguenti coordinate:

$$\mathrm{Co} = (^1/_4\ ^1/_4\ ^1/_4);\ (^3/_4\ ^3/_4\ ^1/_4);\ (^1/_4\ ^3/_4\ ^3/_4);\ (^3/_4\ ^1/_4\ ^3/_4).$$

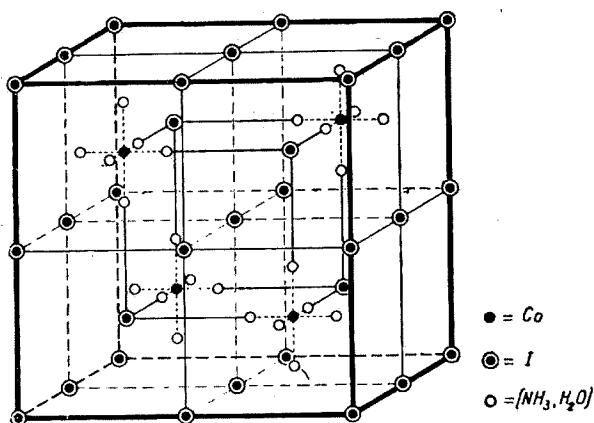
$$\mathrm{J} = (^3/_4\ ^3/_4\ ^3/_4);\ (^1/_4\ ^1/_4\ ^3/_4);\ (^3/_4\ ^1/_4\ ^1/_4);\ (^1/_4\ ^3/_4\ ^1/_4);$$
$$(0\ 0\ 0);\ (^1/_2\ 0\ 0);\ (0\ ^1/_2\ 0);\ (0\ 0\ ^1/_2);$$
$$(^1/_2\ ^1/_2\ ^1/_2);\ (0\ ^1/_2\ ^1/_2);\ (^1/_2\ 0\ ^1/_2);\ (^1/_2\ ^1/_2\ 0).$$

$$(\mathrm{NH_3,\ H_2O}) = (x_8 + u\ y_8\ z_8);\ (x_8 - u\ y_8\ z_8);\ (x_8\ y_8 + u\ z_8).$$
$$(x_8\ y_8 - u\ z_8);\ (x_8\ y_8\ z_8 + u);\ (x_8\ y_8\ z_8 - u).$$

dove X_8 Y_8 Z_8 sono le coordinate dell'atomo di cobalto. Per avere le posizioni di tutti i 18 gruppi coordinati, basta sostituire a X_8 Y_8 Z_8 le coordinate su indicate per la posizione degli atomi di cobalto.

Dal punto di vista cristallografico si potrebbe perciò ammettere che l'ammoniaca e l'acqua rappresentino in questi tipi di composti due gruppi isomorfi, in quanto sono l'un l'altro sostituibili senza alterare la simmetria e la struttura reticolare dei due composti e in quanto questi sono capaci di fornire soluzioni solide tra di loro in tutti i rapporti.

Fig. 2.

Ma le dimensioni spaziali del gruppo NH_3 sono leggermente maggiori di quello H_2O, come si osserva anche dall'esame della struttura dell'ammoniaca solida e del ghiaccio; si dovrebbe perciò osservare una leggera differenza nelle dimensioni reticolari dei composti luteo e

roseo. Non essendo facile col metodo del cristallo rotante ottenere dei valori molto esatti, come sarebbero quì richiesti, per quel che riguarda la grandezza della cella elementare, ho esaminati i due sali finemente macinati col metodo delle polveri. Ho usato un tubo per raggi X Phylips ad anticatodo ricambiabile, ad elettroni. Ottenni i migliori fotogrammi impiegando la radiazione emessa sotto una tensione di 30 35 Kvolts da un anticatodo di cobalto. Si è usato un tipo di camera rigida e di precisione, che ho descritto in una precedente nota.

TAB. 2. — $[Co(NH_3)_5H_2O]J_3$.

sen $\theta/_2$	Intensità	d	h k l	a	K
0,2386	f	3,743	2 2 0	10,58	α
0,3007	md	2,972	3 0 2	10,74	»
0,3322	m	2,690	4 0 0	10,76	»
0,3487	d	2,562	1 1 2	—	β
0,7777	d	2,366	2 2 0	—	»
0,4052	md	2.205	2 2 4	10,81	α
0,4688	md	1,906	4 4 0	10,79	»
0,5227	md	1,709	2 0 6	10,83	»
0,5593	ddd	1.598	2 4 6	—	β
0,6178	f	1,446	2 4 6	10,82	α
0,6604	md	1,354	6 0 8	10,83	»
0,6995	d	1,278	{ 2 2 8 { 0 6 6	10,84	»
0,7370	m	1,212	4 0 8	10,84	»
0,7732	m	1,156	4 6 6	10,84	»
0,8090	dd	1,103	4 4 8	10,80	»
0,8413	dd	1,062	{ 2 0 10 { 2 6 8	10,83	»
0,8617	ddd	1,037	2 2 10	10,80	»
0,9025	d	0,990	2 4 10	10.84	»

Nella tabella II sono raccolti i risultati del calcolo di un fotogramma di $[CO(NH_3)_5H_2O]I_3$, nella tabella III quelli corrispondenti del $Co(NH_3)_6I_3$. Le linee dei fotogrammi sono in posizioni pochissimo diverse. Con

una lettura molto accurata si è potuto osservare che le linee del complesso acqueoamminico sono leggermente più allontanate (di qualche decimo di millimetro) dalla macchia centrale, e perciò corrispondono ad angoli di riflessione leggermente maggiori.

TAB. 3. — $Co(NH_3)_6J_3$.

sen θ/2	Intensità	d	h k l	a	K
0,2045	m	4,363	2 2 0	—	β
0,2335	f	3,822	2 2 0	10,81	α
0,2740	d	3,257	3 1 1	10,80	»
0,2983	d	2,992	3 0 2	10,80	»
0,3305	d	2,701	4 0 0	10,80	»
0,3633	d	2,456	2 2 4	—	β
0,3811	d	2,342	4 0 4	—	»
0,4027	f	2.216	2 2 4	10,86	α
0,4645	mf	1,921	4 0 4	10.82	»
0.5210	mf	1,713	2 0 6	10,84	»
0,5578	d	1.600	2 2 6	10,83	»
0,5696	dd	1,566	4 4 4	10,86	»
0.6135	ff	1,455	2 4 6	10,88	»
0,6978	mf	1,279	{ 6 6 0 2 2 8	10,85	»
0,7350	m	1,214	4 0 8	10,86	»
0,7705	m	1,158	4 6 6	10,87	»
0,7828	d	1,140	9 1 1	10,86	»
0,8048	m	1,109	{ 4 4 8 2 6 4	10,86	»
0,8378	m	1,065	2 0 10	10,87	»
0,8987	m	0,994	2 4 10	10,89	»

Nelle tabelle sono indicati i seni degli angoli di riflessione sperimentali, le distanze reticolari, gli indici delle faccie corrispondenti ed il lato della cella elementare. Nel calcolo di quest'ultimo non si è introdotta la correzione per il diametro del preparato, che è trascurabile (per la grande trasparenza ai raggi X dei prodotti esaminati, dovuta

al loro basso peso specifico) specialmente se si assume come valore corretto di a quello limite a cui tendono i valori sperimentali di a per angoli di riflessione tendenti a 180°.

Per il $Co(NH_3)_6I_3$ troviamo un lato della cella elementare di 10,88 Å, valore pienamente concordante con quello determinato da Wickoff, ma leggermente inferiore a quello dato da Hentschel e Rinne (10,91).

Per il $[Co(NH_3)_5H_2O]I_3$ si calcola un lato della cella elementare inferiore, e precisamente di 10,84 Å. La cella contiene pure 4 molecole. Il volume di essa è di 1273.10^{-24} cc. Ponendo $1,66.10^{-24}$ gr. come peso assoluto dell'atomo di idrogeno, si calcola per la densità 2,828 valore leggermente superiore a quello che si calcola per il composto luteo (2,810). La minima distanza Co-I e I-I risulta 4,695 Å.

Ho in corso l'esame di altri complessi acqueocobaltiamminici e di essi riferirò in una prossima nota.

CONCLUSIONI.

Sono stati esaminati coi raggi X con il metodo di Laue, con quello delle polveri i complessi $Co(NH_3)_6I_3$ e $[Co(NH_3)_5H_2O]I_3$. Cristallizzano entrambi nel sistema cubico con celle elementari contenenti 4 molecole aventi rispettivamente un lato di 10,88 e 10,84 Å. Hanno una densità calcolata di 2,83 e 2,81.

I due complessi presentano analoga struttura reticolare. Ogni atomo di cobalto è centro di un ottaedro i cui vertici sono occupati dai centri dei gruppi coordinati NH_3 e H_2O, che si comportano come due gruppi isomorfi.

La sostituzione di una molecola di NH_3 con una molecola d'acqua porta ad una contrazione lieve del reticolo, che rimane per il resto invariato.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1928 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

MASCARELLI L. — Contributo alla conoscenza del difenile e dei suoi derivati (e dei dinaftili). Scissione in antipodi ottici di composti che non contengono atomi asimmetrici [1]. **- Nota II.**

La letteratura enumera già numerosi esempî di composti, i quali, pur non possedendo nessun atomo di carbonio (o di altro elemento) asimmetrico, vennero scissi in antipodi ottici. Si tratta in questi casi di sostanze che hanno una struttura tale per cui le loro molecole possono presentare almeno due configurazioni, delle quali l'una è l'immagine speculare dell'altra.

Le sostanze che rispondono a questi particolari casi di struttura sono forse più numerose di quanto non si creda. Ho già avuto occasione di occuparmi di alcune di esse e specialmente dei derivati 2-2'; 6-6' del difenile, i quali tutti — quando soddisfino a certe determinate condizioni riferentisi alla natura ed alla diversità degli atomi o dei gruppi sostituenti — sono scindibili in forme otticamente attive [2]. Questo è dimostrato da numerose ricerche di autori inglesi (Bell e Kenyon, Kenner, Turner e Le Fèvre, Mills, ecc.) e tedeschi (Meisenheimer e Höring, Kuhn e Albrecht) e nella Nota ora citata è stata da me svolta l'interpretazione di questi fenomeni di isomeria ottica nei derivati del difenile.

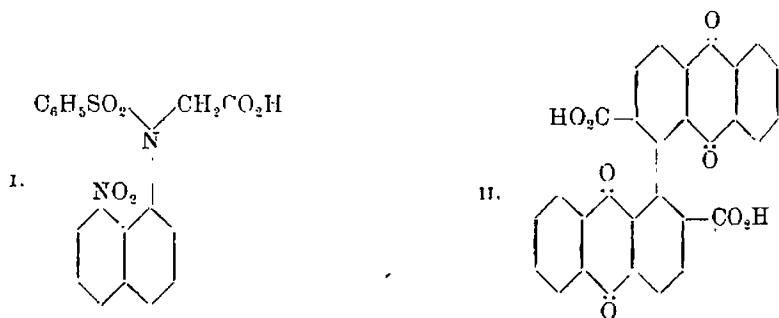
La recente pubblicazione di Mills ed Elliott [3] e quella ancora più recente di Kuhn ed Albrecht [4], mi costringono a rendere noti sin da ora i primi risultati delle ricerche intraprese per separare le forme otticamente attive di alcuni derivati dinaftilici.

Mills ed Elliott, partendo dalla considerazione che ad essi appare assai probabile e che io ammetto come vera causa, che l'asimmetria molecolare di alcuni acidi difenici, scoperta da Kenner e collaboratori, dipende dal fatto che i sostituenti nelle posizioni 6-6' impediscono la libera rotazione dei due nuclei benzenici presenti nei derivati difenilici, hanno cercato se anche per altre classi di composti in cui è prevedibile

(1) Un sunto di questo lavoro venne presentato alla seduta dell'8 luglio 1928 della Sezione piemontese dell'Associazione Italiana di Chimica (vedi Giorn. di Chim. Ind. ed Applicata, **10**, 320 (1928). (2) *L. Mascarelli*, Giorn. di Chim. Ind. ed Applicata, **9**, 321 (1927). Rend. Acc. Lincei, **6**, (6), II, 60 (1927). (3) J. Chem. Soc., 1291 (1928). (4) Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen, Ann., **464**, 91 (1928).

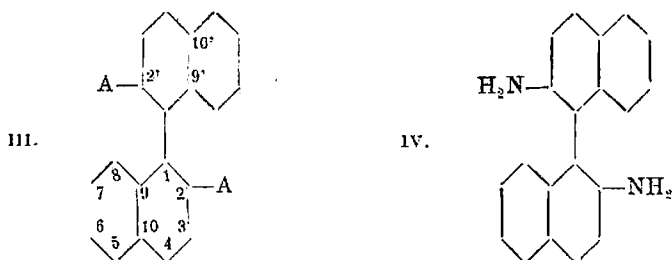
tale impedimento alla rotazione libera, sia possibile la scissione in antipodi ottici. Essi sono così riusciti a separare le forme attive della benzensulfonil-8-nitro-1-naftilglicina (I). Kuhn ed Albrecht poi, considerando l'acido 1-1'-diantrachinonil-2-2'-dicarbonico (II) come un derivato o-o'-disostituito dell'acido difenico, pervennero alla sua scissione nei due antipodi ottici:

I. $C_6H_5SO_2$—N—CH_2CO_2H ; NO_2

II. HO_2C— ; O ; O ; O ; O ; —CO_2H

Parecchi derivati dei dinaftili devono, in conformità alla teoria [5] dar luogo a fenomeni di isomeria molto simili a quelli che si riscontrano nella serie del difenile.

I derivati β-β-sostituiti dell'α-α-dinaftile (III), possono infatti essere considerati come particolari derivati del difenile, tali cioè che nelle posizioni 2-2' vi sono sostituenti più o meno semplici e nelle posizioni 9-9' (corrispondenti alle 6-6' del difenile), vi si innesta l'anello benzenico che poi si richiude in 10-10' (corrispondenti alle 5-5' del difenile):

III. A—2' ; 10' ; 9' ; 8 ; 1 ; 7 ; 9 ; 2—A ; 6 ; 10 ; 3 ; 5 ; 4

IV. H_2N— ; —NH_2

Siccome avevo a disposizione una piccola quantità di β-β-diamino-α-α-dinaftile (IV) che già tempo addietro [6] mi aveva servito per le ri-

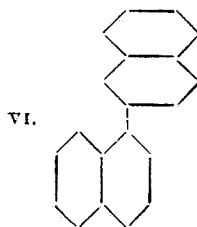
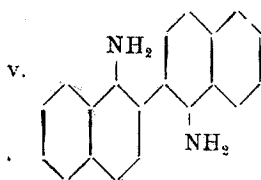
[5] *Mascarelli* (loc. cit.). [6] *Mascarelli* e *Brusa*, Rend. Acc. Lincei, Nota III, **22**, (5) II, 494; questa Gazzetta, **44**, I, 549 (1914).

cerche intorno a sostanze aromatiche contenenti jodio plurivalente, così ho con questo incominciate le ricerche nella serie dell'α-α-dinaftile per cercare di mettere in evidenza questi presupposti fenomeni d'isomeria. Mi riservo però di estendere gli studî al riguardo che, specie dal lato teorico, si presentano molto interessanti.

Il β-β-di-amino-α-α-dinaftile, oltre ad avere la struttura necessaria perchè teoricamente siano prevedibili le isomerie sopradette, contiene anche due gruppi aminici, i quali — come già mi fu dato di fare per i derivati del difenile ([7]) — permettono, mediante la salificazione con acidi otticamente attivi, di compiere l'eventuale scissione in antipodi. La scarsità di materiale e le molteplici difficoltà che si incontrano nel far cristallizzare e nel purificare i sali di svariati acidi attivi con cui finora sperimentai, mi concessero, pel momento, di avere solo indizi — sicuri però — che questo composto può in realtà essere scisso nei due antipodi ottici.

Contemporaneamente ho intrapreso analoghe prove su derivati del β-β-dinaftile e precisamente sull'α-α-di-amino-β-β-dinaftile (V) che pure in piccola quantità mi rimaneva da studî precedenti. In questo caso non ho avuto alcun indizio della esistenza di forme otticamente attive e questo è in accordo colla teoria ([8]) che non prevede, almeno nel caso di derivati α-α-disostituiti, asimmetria molecolare perchè la rotazione dei due nuclei naftilici attorno al loro asse di congiunzione non può essere ostacolata dalla presenza dei due gruppi aminici nelle due posizioni α.

Queste esperienze hanno bisogno di essere ripetute con maggiore quantità di sostanza. La preparazione dell'α-α-di-amino-β-β-dinaftile offre difficoltà ([9]) per cui forse meglio converrà sperimentare con qualche altro derivato più accessibile.

V. NH_2 NH_2 VI.

Cercherò anche di estendere le ricerche ai derivati dell'α-β-dinaftile (VI) i quali pure, secondo la teoria, possono psesentare interessanti

([7]) *Mascarelli*, vedi annotazione 2. ([8]) *Mascarelli*, loc. cit. ([9]) *Mascarelli* e *Negri*, Rend. Acc. Lincei, Nota IX, 22 (5) II, 498 (1913) e questa Gazzetta, 44, I, 556; ora però questo prodotto si ottiene secondo il D. R. P. 343149, C., 2, 144 (1922).

fenomeni di isomeria. La parte teorica riguardante tale genere di isomeria nel caso dei derivati dei tre dinaftili, verrà discussa in un'altra Nota.

È evidente che in condizioni molto simili a quelle del difenile si trovano, oltre ai derivati dei dinaftili, anche i derivati dei dipirrili, dipiridili, dichinoliti, diindili, dicarbazolili, diacridili, diantracili, diantrachinonili, difenantrili, ecc., e non è improbabile che particolari composti della serie grassa possano presentare il fenomeno della rotazione ostacolata con conseguente asimmetria molecolare.

Torino. — Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università. Agosto 1928.

ANGELETTI A. e GATTI D. — Nuovi derivati del difenile.

Ebbi precedentemente occasione di preparare il 4-iodo 4'-nitrodifenile.

Nella preparazione di questo prodotto si ottenne anche un prodotto alogenato ed idrossilato fondente a 170-171° (cristallizzato dall'alcool) identico quindi al prodotto considerato come 4-idrossi-4'-nitro-difenile da Schmidt e Schultz (¹). Si separò anche, per cristallizzazione frazionata dall'alcool, un idrossi-nitroderivato fondente a 200-201° (in piccola quantità). Di questo prodotto si eseguì solamente la determinazione dell'azoto e l'analisi fornì i dati corrispondenti ad un idrossi-nitrodifenile, e quindi mi riservai di tornare sull'argomento.

Alcuni mesi dopo, Bell e Kenyon (²), prepararono il 4-nitro-4'-idrossidifenile che, cristallizzato dal benzene, fondeva a 203°. I medesimi Autori affermavano che l'idrossi-nitroderivato ottenuto da Schmidt e Schultz era con tutta probabilità da identificarsi per il 3-4'-dinitro-4-idrossidifenile (ottenuto dagli stessi autori inglesi e fondente a 172°). Avendo avuto occasione di ripreparare i due prodotti possiamo confermare le conclusioni degli Autori inglesi, che cioè il prodotto fondente

(¹) *Schmidt* e *Schultz*, Ann., **207**. 347 (1881). (²) *Bell* e *Kenyon*, J. Chem. Soc., 3044. Dicembre 1926.

a 171° è il 3-4'-dinitro-4-idrossidifenile, mentre il prodotto ottenuto da me precedentemente fondente a 200-201° è il 4-idrossi-4' nitrodifenile.

Nella presente nota si descrivono alcuni derivati del difenile (derivati para) non ancora noti e cioè:

il 4-ciano-4' aminodifenile	$CN.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$;
il 4-iodo-4'-idrossidifenile	$I.C_6H_4.C_6H_4.OH$;
il 4-cloro-4'-idrossidifenile	$Cl.C_6H_4.C_6H_4.OH$;
il 4-bromo-4'-idrossidifenile	$Br.C_6H_4.C_6H_4.OH$;
il 4-cloro-4'-bromodifenile	$Cl.C_6H_4.C_6H_4.Br$;
il 4-cloro-4'-iododifenile	$Cl.C_6H_4.C_6H_4.I$.

PARTE SPERIMENTALE.

4-ciano-4'-aminodifenile.

Se si parte dalla benzidina si deve, per ottenere il cianoamino derivato, eseguire la diazotazione parziale. Tale diazotazione parziale si può eseguire o con il metodo di Bamberger ([3]) (diazotando con nitrito sodico in quantità corrispondente ad un solo amino gruppo) o con il metodo di Täuber ([4]) (diazotando completamente la benzidina e mescolando la soluzione del tetrazoderivato con soluzione di cloridrato di benzidina). Si ottiene così per doppio scambio il cloridrato del 4-diazo-4'-amino derivato. Ambedue i metodi furono da noi provati largamente e si stabilì che il metodo di Täuber è quello che fornisce il miglior rendimento.

Si preparò la soluzione del diazo-aminoderivato con il metodo di Täuber partendo da gr. 25 di benzidina.

La cianurazione si eseguì versando in un matraccio, munito di refrigerante e di imbuto a rubinetto, contenente la soluzione di cianuro rameoso calda, la soluzione del diazo-aminoderivato. Si scaldò per circa un'ora a bagno-maria agitando di frequente. Si ebbe sviluppo d'azoto e separazione di una polvere rosso-bruna che si raccolse su filtro e si lavò ripetutamente con acqua. Si eseguì una prima purificazione sciogliendo il 4-ciano-4'-aminodifenile in acido cloridrico diluito (a tempe-

([3]) *Bamberger*, **Ann.**, **390**, 160. ([4]) *Täuber*, **Ber.**, 2627 (1894).

ratura non superiore ai 60-65°) e riprecipitando la base con ammoniaca. Tale depurazione si eseguì per due volte. Il prodotto greggio fonde a 143-144°, ed è solubile in alcool, etere, acetone, benzolo, toluolo, acido acetico; poco solubile in etere di petrolio. Si cristallizzò ripetutamente dal toluolo fino a costanza di punto di fusione.

Il 4-ciano-4'-aminodifenile puro si presenta come polvere cristallina rossa. Punto di fusione 157°. La sostanza brucia con grande difficoltà.

trov. %: C 80,75; H 5,78; N 14,53.
per $C_{13}H_{10}N_2$ calc. : 80,38; 5,19; 14,43.

4-iodo-4'-idrossidifenile.

Si partì dal 4-iodo-4'-aminodifenile che fu preparato con il metodo di Gelmo [5] diazotando parzialmente la benzidina secondo Täuber (loc. cit.) e iodurando l'aminodiazoderivato.

Tanto nella preparazione del 4-iodo-4'-aminodifenile quanto in quella del 4-bromo 4'-aminodifenile ottenemmo sempre rendimenti notevolmente inferiori a quelli dati da Gelmo (loc. cit.), operando nelle medesime condizioni date da questo Autore [6].

Gr. 2,5 di 4 iodo-4'-aminodifenile si sciolsero in gr. 500 di acqua contenente gr. 20 di acido cloridrico 5N (è necessario un eccesso di acido per ottenere la soluzione del iodoaminoderivato). Si raffreddò a +5° e si diazotò con gr. 0,65 di nitrito sodico in soluzione concentrata, agitando con agitatore meccanico. La soluzione del diazo-iododerivato si riscaldò agitando frequentemente per un'ora a bagno-maria. Si ebbe sviluppo di azoto e separazione di un prodotto polveroso giallo. Si eseguì una prima purificazione sciogliendo il prodotto della reazione a caldo in soluzione diluita di idrossido di sodio (la soluzione del derivato sodico è colorata fortemente in rosso) e ponendo in libertà lo iodo-idrossiderivato con acido cloridrico diluito; si ebbe così un precipitato fioccoso lievemente giallo. Il prodotto è molto solubile in alcool, etere, benzolo, toluolo, acido acetico, acetone; poco solubile in cloroformio, insolubile in etere di petrolio ed in acqua. Da tutti i solventi si separa come polvere amorfa giallastra. Il prodotto è sublimabile con difficoltà in aghetti bianchi lievissimamente gialli, fonde a 194°.

trov. %: C 48,81; H 3,34.
per $C_{12}H_9OI$ calc. : 48,67; 3,06.

(5) *Gelmo*, Ber., 39, 4177 (1906). (6) Ottenemmo invece rendimento molto vicino a quello indicato da Gelmo nella preparazione del 4-cloro-4'-aminodifenile.

Il 4-iodo-4'-idrossidifenile è stato anche ottenuto dal 4-amino-4'-idrossidifenile preparato secondo le indicazioni di Täuber, per diazotazione (che è stata eseguita in pappa, per l'insolubilità dell'amino-idrossiderivato e successiva iodurazione del diazo-idrossiderivato.

Si è ottenuta una polvere giallastra che sottoposta a sublimazione ha fornito il 4-iodo-4'-idrossidifenile in aghetti lievemente gialli e fondenti a 194°.

4-cloro-4'-idrossidifenile.

Gr. 2 di 4-cloro-4'-aminodifenile preparato secondo Gelmo (loc. cit.) si sciolsero in 350 cc. di acqua, alla quale furono aggiunti gr. 10 di acido cloridrico 5N. Si raffreddò a + 5° e agitando con agitatore meccanico si diazotò con gr. 0,75 di nitrito sodico in soluzione concentrata. Finita la diazotazione si filtrò e si scaldò la soluzione del diazoderivato per circa un'ora a bagno-maria.

Si ebbe sviluppo di azoto e separazione di una sostanza polverosa giallastra, che con il riposo si raccolse in grumi lievemente brunastri.

Una prima purificazione si eseguì sciogliendo il prodotto in una soluzione diluita di idrossido di sodio (soluzione colorata fortemente in rosso) e precipitando il cloro-idrossiderivato con acido cloridrico diluito. Si ottennero così fiocchi lievemente gialli.

Il prodotto è solubile in alcool, etere, benzolo, toluolo, acetone; discretamente solubile in acqua ed in etere di petrolio (bollente tra 55°-65°). Dall'acqua si ottiene in cristallini bianchi setacei riuniti in ciuffi fondenti a 145-146° (usando carbone animale). Il prodotto ottenuto dall'acqua si cristallizzò ulteriormente dall'etere di petrolio fino a costanza di punto di fusione. Si ebbero così cristallini bianchissimi tavolari, splendenti, fondenti a 146-147° (rendimento gr. 0,8).

trov. %: C 70,58; H 4,72.
per $C_{12}H_9OCl$ calc. : 70,42; 4,43.

4-bromo-4'-idrossidifenile.

Fu preparato il 4-bromo-4'-aminodifenile secondo le indicazioni di Gelmo. (Nella bromurazione del diazo-aminoderivato si ottiene anche in discreta quantità il cloro-aminodifenile, il cui cloridrato è più solubile in acido cloridrico diluito di quello del bromo-aminoderivato; cosa che permette la separazione per cristallizzazione frazionata dei due prodotti).

Gr. 2 di 4-bromo-4'-aminodifenile si sciolsero in 300 cc. di acqua contenente gr. 10 di acido cloridrico 5N (teorico gr. 0,882 di acido cloridrico gassoso). Si raffreddò a + 5° e si diazotò (al solito agitando con agitatore meccanico) con soluzione concentrata di gr. 0,65 di nitrito sodico. Si filtrò e si riscaldò per un'ora a bagno-maria. Si ebbe sviluppo di azoto e separazione di un prodotto giallastro polveroso che tosto si raccolse in grumi.

Si eseguì una prima purificazione del prodotto sciogliendolo a caldo in soluzione diluita di idrossido di sodio (soluzione giallo-rossa). Si mise in libertà il bromo-idrossiderivato con acido cloridrico diluito. Si ebbero così fiocchi giallo-canario.

Il prodotto è solubilissimo in alcool, etere, cloroformio, acetone, benzolo, toluolo. Poco solubile in acqua ed in etere di petrolio. Dall'acqua (usando carbone animale) si ottiene sotto forma di cristalli piccolissimi lievemente gialli che fondono a 149-150°. Il prodotto ottenuto dall'acqua si cristallizzò successivamente fino a costanza di punto di fusione dell'etere di petrolio (bollente a 55-65°). Si ottennero così scagliette iridescenti lievemente gialle, dotate di splendore setaceo fondenti a 155-156°. Ottenuti gr. 0,5 di prodotto puro. (Dall'etere petrolico di cristallizzazione, si separa per concentrazione una piccolissima quantità di una sostanza alogenata e idrossilata sotto forma di aggregati cristallini rotondeggianti fondenti a 108-109°).

trov. %: C 58,11 ; H 3,97.
per $C_{12}H_9OBr$ calc. : 57,85 ; 3,64.

4-cloro-4'-bromodifenile.

Gr. 2 di 4-cloro-4'-aminodifenile si sciolsero in 350 cc. di acqua, alla quale furono aggiunti gr. 10 di acido cloridrico 5N. Si filtrò e si diazotò a + 5° con gr. 0,75 di nitrito sodico in soluzione concentrata.

Finita la diazotazione si filtrò e si versò la soluzione del diazo-cloroderivato in sottil filo e agitando continuamente, in una soluzione calda (fortemente acida per acido solforico) di bromuro rameoso al 50 %.

Si fece bollire, si ebbe sviluppo di azoto e separazione di un prodotto giallastro polveroso. Dopo una notte di riposo, si filtrò e si lavò il prodotto con acido solforico (1 : 2) per asportare il sale rameoso aderente al prodotto. Poichè nella bromurazione del cloruro del diazo-cloroderivato si formano anche piccole quantità di 4-cloro-4'-idrossidifenile e di 4-4'-diclorodifenile, si lavò successivamente il prodotto della reazione con soluzione diluita tiepida di idrossido di sodio (per asportare

il cloro-idrossiderivato), con acqua e con poco alcool caldo (il dicloro derivato è più solubile in alcool del cloro-bromo derivato). Il prodotto così purificato è una polvere giallastra, solubile in etere, toluolo, benzolo, acetone, cloroformio, acido acetico. Poco solubile in acqua, alcool ed etere di petrolio. Da tutti i solventi usati puri od in miscela, come pure da acido acetico, alcool, acetone più acqua, si ottiene sempre sotto forma di polvere amorfa giallastra fondente verso i 140°.

Il prodotto sublima facilmente in aghetti prismatici lievemente giallastri che fondono a 151-152° (ottenuti gr. 0,50 di prodotto puro).

trov. %: C 53,70; H 3,29.

per $C_{12}H_8ClBr$ calc. : 53,85; 3,01.

4 cloro 4'-iododifenile

Gr. 2 di 4-cloro-4'-aminodifenile si sciolsero in 350 cc. di acqua alla quale furono aggiunti gr. 10 di acido cloridrico 5N. Si filtrò e si diazotò nel modo già detto a + 5° con gr. 0,75 di nitrito sodico. Si iodurò poi versando la soluzione del diazo-cloro derivato in una soluzione solforica al 30 % di ioduro di potassio. Si ebbe sviluppo di azoto e separazione di un prodotto nerastro. Dopo ebollizione il prodotto si scolorò assumendo colorazione giallo-aranciata Si decolorò successivamente con corrente di anidride solforosa, e si ottenne così il prodotto allo stato greggio come polvere gialla.

Il cloroiododerivato è molto solubile in alcool, etere, etere di petrolio, acetone, cloroformio, acido acetico. Molto poco solubile in acqua. Si cristallizzò da alcool più acqua (usando carbone animale).

Si ottennero così con non lieve difficoltà cristallini giallo-chiari a forma di scagliette, che furono cristallizzati sempre da alcool più acqua fino a costanza di punto di fusione (147-148°). Ottenuti gr. 0,6 di prodotto puro.

trov. %: C 45,97; H 2,77.

per $C_{12}H_8ICl$ calc. : 45,80; 2,56.

Infine rivolgiamo vivissimi ringraziamenti al Prof. Luigi Mascarelli, che ci fu largo di consigli in queste ricerche.

Torino. — Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.
Giugno 1928.

PASSERINI M. e BANTI G. — Influenza di alcuni gruppi sostituenti nella molecola dell'anilina sulla formazione degli isonitrili.

Nella presente nota sono descritte alcune esperienze istituite allo scopo di stabilire quale influenza abbiano vari gruppi sostituenti gli atomi di idrogeno nel nucleo benzolico, relativamente alla formazione degli isonitrili aromatici col metodo di Hofman (reazione del cloroformio e potassa sulle amine aromatiche).

Come è noto, le catene laterali alchiliche non hanno alcuna influenza sopra questa reazione e per es., il 2-metil-fenilisonitrile ed il 4 metil-fenilisonitrile si preparano con facilità rispettivamente dall'orto e dalla paratoluidina ([1]), come il fenilisonitrile dall'anilina.

Il gruppo azoico non ostacola la formazione degli isonitrili, diluiti dal p-aminoazobenzolo è stato ottenuto con buon rendimento il p-isonitrilazobenzolo ([2]), mentre più gruppi aminici sullo stesso nucleo benzoico non favoriscono la formazione degli isonitrili. Per esempio dalla o-fenilendiammina si ottiene il benzimidazolo (I), come dimostrarono Grassi Cristaldi e Lombardi ([3]).

Gli autori descrivono che nel corso della reazione si avverte odore isonitrilico, onde arguiscono che in un primo tempo si formi veramente un composto della costituzione (II), dal quale si formerebbe il benzimidazolo.

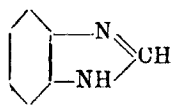
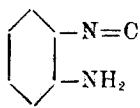
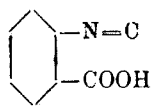
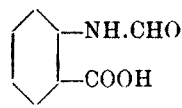
Dalla para e dalla meta fenilendiamina i detti autori non ottennero prodotti isonitrilici, sebbene una traccia di odore isonitrilico fosse notata durante la reazione. In conclusione dalle fenilendiamine non si riesce con questa reazione ad ottenere nè composti monoisonitrilici nè diisonitrilici come si potrebbe pensare.

Dalle naftilamine α e β si possono ottenere rispettivamente l'α ed il β naftilisonitrile, però sempre con scarso rendimento ([4]).

Nel corso delle nostre esperienze, abbiamo preso in esame amine aromatiche aventi un idrogeno del nucleo benzolico sostituito dai seguenti gruppi: Gruppo carbossilico, gruppo fenolico, gruppo nitro, gruppo chetonico, gruppo Br e gruppo acido arsinico.

Il gruppo carbossilico non è proprio alla formazione degli isonitrili, infatti facendo reagire acido antranilico con cloroformio e potassa, pure

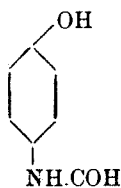
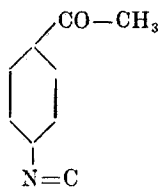
([1]) *Nef*, Ann., **270**, 309-320. ([2]) *Passerini*, questa Gazzetta, **50**, 2, 340. ([3]) *Grassi Cristaldi*, questa Gazzetta, 25, 1. 225. ([4]) Ber., **16**, 1640.

impiegando un fortissimo eccesso di reattivo non si arriva ad ottenere libero l'acido o isonitrilbenzoico (III), ma solo accanto a molto acido antranilico inalterato, una piccola quantità di acido formilantranilico (IV).

$C_6H_4<\substack{N \\ NH}>CH$ I. — $C_6H_4(-N=C)(-NH_2)$ II. — $C_6H_4(-N=C)(-COOH)$ III. — $C_6H_4(-NH.CHO)(-COOH)$ IV.

In realtà riteniamo che un poco di acido isonitrilbenzoico si formi, come fa credere il debole odore isonitrilico che si manifesta nella reazione, ma non siamo riusciti ad ottenere libero siffatto composto, perchè dovendo per la purificazione del prodotto, rendere acida la soluzione, si viene a rendere libero il gruppo carbossilico che come è noto ([5]) trasforma i gruppi —N=C nei gruppi formilici —NH—CHO.

Anche il gruppo ossidrilico fenolico si comporta come il gruppo carbossilico, poichè facendo reagire il p-aminofenolo con cloroformio e potassa in fortissimo eccesso, siamo riusciti ad ottenere una piccolissima quantità di formil-p aminofenolo (V).

Il gruppo nitro ed il gruppo acido arsinico impediscono assolutamente la formazione di isonitrili; infatti tanto la p-nitroanilina quanto il sale sodico dell'acido p-aminofenilarsinico trattati con forte eccesso di cloroformio e potassa non hanno dato la benchè minima traccia di prodotti isonitrilici.

Il gruppo chetonico invece non ostacola la formazione del gruppo isonitrilico come risulta dal fatto che dal p-aminoacetofenone siamo riusciti ad ottenere il p-isonitrilacetofenone (VI) liquido a p. e. 80-81° a mm. 30 di pressione che ha un odore isonitrilico molto spiccato e che abbiamo identificato trasformandolo in formil-p aminoacetofenone mediante la reazione di Guillemard ([6]).

$HO-C_6H_4-NH.COH$ V. — $CH_3-CO-C_6H_4-N=C$ VI.

([5]) *Gautier*, Ann. Chim., (3), 17, 203. ([6]) Ann. Chim., (8), 14, 328.

Il gruppo alogeno invece ostacola sebbene non impedisca completamente la formazione di isonitrili. Difatti, facendo la reazione con gr. 20 di o-bromoanilina non abbiamo ottenuto che poche gocce di nn liquico che odora di isonitrile ma che non abbiamo potuto esaminare a causa della sua piccola qnantità. La massima parte della bromo-anilina fu ritrovata inalterata a reazione finita.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione del cloroformio e potassa sull'acido antranilico.

A gr. 6 di acido antranilico sciolti in una soluzione di gr. 20 di potassa in alcool, si sono aggiunti poco alla volta gr. 16 di cloroformio mantenendo tutto alla temperatura di circa 60°. Finita la reazione che avviene in modo assai vivace, dopo aver svaporato l'eccesso di cloroformio si è ripreso con alcool e quindi si è filtrato. Il filtrato concentrato fino a secco, è stato ripreso con acqua ed acidificato con un leggiero eccesso di H_2SO_4 diluito. Si è così formato un precipitato bruno scuro di leggiero odore isonitrilico e contemporaneamente si sono separate delle gocce oleose più scure. Si è filtrato questo precipitato e nel liquido si sono andati formando lentamente dei fiocchettini di un color giallo chiaro, con tendenza ad arrossare all'aria che raccolti e cristallizzati da etere fondevano a 162-163°. Alla determinazione di azoto si sono ottenuti valori corrispondenti a quelli del formilderivato dell'acido antranilico:

trov. %: N 8,29.

per $C_8H_7NO_3$ calc. : 9,65.

Il rendimento della reazione è assai scarso. Il prodotto confrontato con l'acido formilantranilico ottenuto con acido antranilico ed acido formico, risultò a questo perfettamente identico.

Azione del cloroformio e potassa sul p-amidofenolo.

Per questa reazione si sono dovute usare precauzioni speciali, cercando di fare avvenire la reazione quanto meno possibile in presenza di aria. Si sono sciolti gr. 6 di p-amidofenolo in gr. 20 di KOH in alcool indi si sono aggiunti sempre lentamente gr. 16 di cloroformio scal-

dando a 60° circa. Scacciato il cloroformio in eccesso, il liquido ripreso con acqua ed acidificato con un eccesso di acido cloridrico diluito ha dato un precipitato abbondante bruno scuro quasi nero pecioso, poco solubile in etere e benzolo, solubilissimo in alcool. Dall'estratto etereo del liquido è cristallizzato un prodotto bruno che bollito a lungo con carbone e cristallizzato da etere fondeva a 135-139°. Confrontato col formile preparato direttamente dal p-amidofenolo ed acido formico, è risultato identico per tutte le proprietà.

Anche in questa reazione il rendimento è stato scarsissimo.

trov. %: N 10,38.
per $C_7H_7O_2N$ calc. : 10,20.

Azione del cloroformio e potassa sulla p-nitroanilina.

Gr. 3 di p-nitro-anilina sciolti in gr. 10 di KOH in alcool sono stati addizionati di gr. 8 di cloroformio; finita la reazione è stato scacciato l'eccesso di cloroformio ed alcool, indi con l'aggiunta di acqua si è formato un precipitato bruno scuro che trattato con benzolo in parte si disciglieva, mentre in parte rimaneva indisciolto ed era scuro e dall'aspetto pecioso. Tanto la parte disciolta come quella peciosa è risultato essere sostanza di partenza. Durante la reazione non si avverte odore isonitrilico.

Azione del cloroformio e potassa col p-amino-fenilarsinato sodico.

A gr. 2 di atoxyl sciolti in alcool con gr. 7 di idrato potassico vennero aggiunti gr. 5 di cloroformio operando per il resto nel solito modo. Ad operazione finita l'atoxyl è risultato quasi completamente inalterato.

Azione del cloroformio e potassa sul p-amido-acetofenone.

Gr. 15 di p-amido acetofenone disciolti in alcool con gr. 25 di potassa caustica, vennero trattati con gr. 20 di cloroformio e riscaldati a b. m. a ricadere. Terminata la reazione venne distillato il cloroformio e la maggior parte dell'alcool, indi aggiunta acqua. Il liquido acquoso

fu estratto alcune volte con etere. L'estratto etereo sbattuto prima con poco acido cloridrico diluito in separatore, venne poi concentrato. Il residuo della distillazione era un liquido sciropposo bruno con forte odore isonitrilico. Fu sottoposto a distillazione frazionata a pressione ridotta. La parte che bolliva a 80-81° alla pressione di mm. 30 conteneva il p-isonitril-aceto-fenone.

trov. %: N 9,77.

per C_9H_7ON calc. : 9,65.

Per identificare meglio questo composto, venne trasformato in formil-p-amino-acetofenone per trattamento con acido ossalico. Si formò così un composto che cristallizzato da benzolo fondeva a 113 114° che risultò identico al formil-derivato preparato dal p-amino-acetofenone e acido formico.

trov. % : N 8.61.

per $C_9H_9O_2N$ calc. : 8,60.

Il residuo della distillazione a pressione ridotta era un olio denso che si rapprendeva in una massa cristallina, che purificata da etere fondeva a 137-138°. Fu identificata per difenilformamidina.

trov. % : N 14,66.

per $C_{13}H_{12}N_2$ calc. : 14,3.

Azione del cloroformio e potassa sull'o-bromo-anilina.

O-bromo-anilina gr. 20, KOH gr. 48, cloroformio gr. 30, alcool gr. 120. Si sono fatti reagire nelle condizioni descritte per i casi precedenti. Scacciato l'alcool ed il cloroformio in eccesso venne aggiunta acqua ed il liquido estratto con etere. La soluzione eterea fu sbattuta in separatore con poco acido cloridrico, indi lavato nuovamente con acqua. Svaporato l'etere rimase un liquido bruno che fu frazionato distillandolo a pressione ridotta. Al disotto di 125-127° e alla pressione di mm. 34 distillarono poche gocce di un liquido che sapeva fortemente di isonitrile.

Data la piccola quantità non è stato possibile analizzarlo; però con acido ossalico ha dato abbondante sviluppo di gas e formazione del formile. Gran parte della sostanza di partenza è stata trovata inalterata.

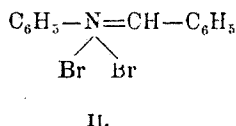
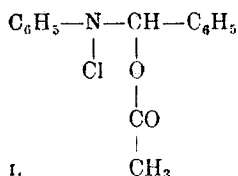
Firenze. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università.

PASSERINI M. e MACENTELLI M. Pia. — **Azione dell'anidride acetica sopra le basi di Schiff.**

Garzarolli e Thurnlackh ([1]), facendo agire cloruro di acetile sopra la benzal-anilina, ottennero un prodotto poco stabile, specialmente in presenza di solventi idrolizzanti, ed a questo assegnarono la formula (I).

Altri Chimici, fra i quali Schiff, Franzeu, Mazzara e Hantsch, hanno descritto prodotti di addizione degli alogeni sopra le basi di Schiff.

A siffatti prodotti veniva in genere assegnata una formula analoga a quella soprascritta ([1]), resultante dalla addizione degli alogeni al doppio legame esistente fra carbonio ed azoto nelle basi di Schiff.

Più recentemente ([2]), Thomas Campbel James e Clifford William Judd, riprendendo lo studio dei prodotti di addizione degli alogeni e dei cloruri acilici sopra le basi di Schiff, hanno proposto per quei composti una formula di costituzione diversa, per esempio, per il caso della reazione fra bromo e benzal-anilina la formula (II):

Secondo questa formula, il doppio legame fra carbonio e azoto non verrebbe attaccato dall'alogeno che si fisserebbe all'azoto, che resulta pentavalente.

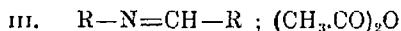
Nel presente lavoro descriviamo i resultati delle esperienze eseguite, facendo agire anidride acetica sopra alcuni anilderivati di aldeidi aromatiche.

La reazione avviene molecola a molecola, ma le condizioni della reazione sono diverse a seconda della base di Schiff impiegata; così mentre per la benzalanilina è sufficiente una ebollizione di 6′ per l'anisalanilina è necessaria una ebollizione assai più lunga, cioè di 2 ore, e impiegando cinnamalanilina, la reazione procede in maniera diversa

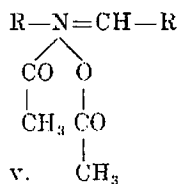
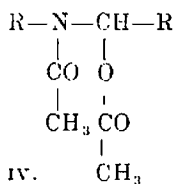
([1]) Ber., **32**, 2277. ([2]) J. Chem. Soc, **105**, 1427.

formandosi dei prodotti bruni resinosi, probabilmente a causa del doppio legame dell'aldeide cinnamica.

Circa la costituzione dei prodotti che si ottengono con questa reazione si potrebbe pensare che si trattasse di semplici prodotti di addizione:

$$\text{III.} \quad R-N{=}CH-R \; ; \; (CH_3.CO)_2O$$

oppure si potrebbe ammettere che l'anidride acetica si addizionasse alla base di Schiff, sciogliendone il doppio legame, formando cioè un composto (IV) di struttura analoga a quella assegnata da Garzarolli al prodotto della reazione fra cloruro di acetile e benzal-anilina (cfr. Form. I).

Si potrebbe infine supporre che l'anidride acetica si addizionasse all'azoto lasciando intatto il doppio legame e determinando così la formazione di un composto della formula (V): di costituzione analoga a quella proposta da Thomas Campbel James per i prodotti di addizione degli alogeni alle basi di Schiff (cfr. form. II).

```
R—N—CH—R            R—N=CH—R
  |   |                /\
  CO  O              CO  O
  |   |              |   |
  CH3 CO             CH3 CO
      |                  |
IV.   CH3            V.  CH3
```

L'ipotesi che i prodotti delle reazioni fra basi di Schiff e anidride acetica siano semplici prodotti di addizione (Form. III), è da scartarsi senz'altro, poichè in questo caso per idrolisi dovrebbero dare l'acido acetico e la base di Schiff inalterata, mentre questi composti idrolizzati si scindono in aldeide, acetanilide e acido acetico.

Rimangono perciò le Form. IV e V delle quali l'ultima sembra la più probabile; difatti la Form. IV rappresentando per un lato l'acetil-derivato di una amina secondaria, e per l'altro l'acetil-derivato di un alcool, sembra non accordarsi col fatto che queste sostanze per idrolisi si scindono nel modo suddetto, mentre le Form. V, rende ben conto, sia della loro facile decomponibilità in presenza di mezzi idrolizzanti, sia dei prodotti che si ottengono nell'idrolisi.

L'idrolisi di queste sostanze, avviene con grande facilità, tantochè basta una breve ebullizione con soluzione anche diluita di carbonato di sodio o con sola acqua, o con alcool acquoso per determinarne la scissione in aldeide, acetanilide e acido acetico.

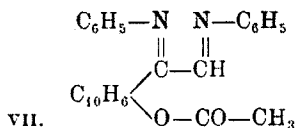
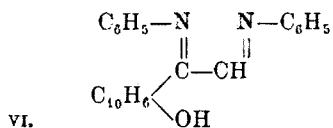
Identica decomposizione subì un campione del prodotto ottenuto da benzal-anilina e anidride acetica, lasciato per alcuni mesi in recipiente non ben chiuso, e quindi non perfettamente protetto dalla umidità atmosferica.

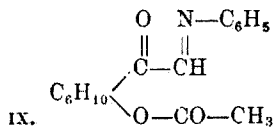
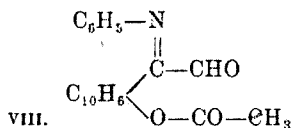
La facile decomponibilità di siffatte sostanze ha reso infruttuose alcune prove eseguite allo scopo di tentare una sostituzione dei residui dell'anidride acetica con altri radicali acidilici.

Il fatto che per idrolisi di questi prodotti si ottiene facilmente l'aldeide libera, ci ha indotti a provare se era possibile ottenere libero il 2-ossi-naftil-1-gliossale partendo dal suo derivato di-anilico da noi descritto in una nota precedente ([3]) (VI). Le ricerche dirètte in questo senso non ci hanno dato il resultato sperato, poichè questa sostanza è difficilmente attaccabile dall'anidride acetica e come prodotto della reazione, si ottiene un miscuglio assai complicato di sostanze difficilmente separabili, le une dalle altre.

Oltre una certa quantità di acetanilide e di una massa bruna incristallizzabile, abbiamo potuto isolare tre prodotti cristallini, uno dei quali in quantità troppo piccola per poter essere studiato con successo.

Degli altri due prodotti cristallini che pure presentano non lieve difficoltà ad essere purificati, uno è il di-anil-derivato dell'acetil-2-ossinaftil-1-gliossale (VII):

$$\text{VI.}\quad \begin{array}{l} \qquad\quad C_6H_5-N \quad N-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\; \| \\ \qquad\qquad\; \diagup C-CH \\ C_{10}H_6 \\ \qquad\qquad\; \diagdown OH \end{array} \qquad\qquad \text{VII.}\quad \begin{array}{l} \qquad\quad C_6H_5-N \quad N-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\; \| \\ \qquad\qquad\; \diagup C-CH \\ C_{10}H_6 \\ \qquad\qquad\; \diagdown O-CO-CH_3 \end{array}$$

l'altro un prodotto cui riteniamo debba essere assegnata una delle due formule:

$$\text{VIII.}\quad \begin{array}{l} \qquad\quad C_6H_5-N \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\; \diagup C-CHO \\ C_{10}H_6 \\ \qquad\qquad\; \diagdown O-CO-CH_3 \end{array} \qquad\qquad \text{IX.}\quad \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad O \quad N-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\ \qquad\qquad\; \diagup C-CH \\ C_6H_{10} \\ \qquad\qquad\; \diagdown O-CO-CH_3 \end{array}$$

poichè reagisce con la fenilidrazina.

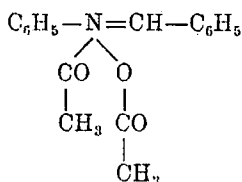
([3]) Questa Gazzetta, 54, 663.

In questo caso la reazione non ci ha dato il resultato sperato poichè la reazione dell'anidride acetica è avvenuta parzialmente attaccando uno solo dei due gruppi anilici.

Non è peraltro da escludersi che nella reazione si sia formato un poco di acetil-2 ossi naftil-1-gliossale ma non ci è stato possibile isolarlo.

PARTE SPERIMENTALE.

Reazione fra benzalanilina e anidride acetica.

$$\begin{array}{c} C_6H_5-N=CH-C_6H_5 \\ /\quad\backslash \\ CO\qquad O \\ |\qquad\quad | \\ CH_3\quad CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

Gr. 10 di benzalanilina vennero fatti bollire con gr. 10 di anidride acetica per 6'. Raffreddata la massa liquida ottenuta, venne aggiunto leggero eccesso di soluzione satura di carbonato sodico, sempre raffreddando con acqua ed agitando fino a che la sostanza oleosa non si rapprese in un ammasso solido cristallino. Questo venne raccolto su filtro, lavato bene con acqua ed infine con poche gocce di etere solforico. Pesava gr. 8 e cristallizzato da etere si presentava in grossi cristalli incolori, p. f. 127-129°. Disseccato a 80 90° in stufa e poi in essiccatore, fu analizzato.

trov. $^0/_0$: C 71,90 ; H 6,27 ; N 5,11.
per $C_{17}H_{17}O_2N$ calc. : 72,08 ; 6,00 ; 4,94.

La sostanza si altera assai facilmente quando viene bollita con alcali: gr. 1,5 vennero sciolti in alcool metilico, e bolliti a ricadere per 5' con gr. 0,6 di idrato potassico.

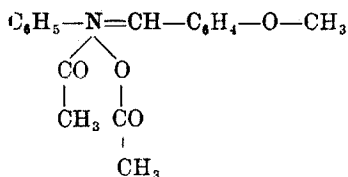
Evaporato l'alcool e aggiunta acqua, si separarono delle goccioline oleose, che separate mediante distillazione in corrente di vapore, furono identificate per benzaldeide. Dal liquido acquoso residuo dalla distillazione si separò una sostanza cristallina, p. f. 114-115°, riconosciuta per acetanilide e nelle acque madri fu riscontrata la presenza di acetato potassico.

Eguale scissione avviene anche bollendo la sostanza p. f. 127-129°, con carbonati alcalini o più semplicemente con alcool acquoso e con acqua.

Anche a freddo ed allo stato solido entro pochi mesi la sostanza subisce identica idrolisi quando venga conservata in recipienti non ben chiusi.

Venne eseguito anche qualche tentativo diretto a stabilire se i gruppi dell'anidride acetica potevano essere sostituiti con altri radicali acidilici ed a tal fine la sostanza in soluzione idroalcoolica fu fatta bollire con la quantità calcolata di benzoato di sodio. Anche in questa operazione anzichè effettuarsi la sostituzione suddetta fu constatato che la sostanza si idrolizzava nel modo sopra indicato.

Reazione fra anisalanilina e anidride acetica.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5-N=CH-C_6H_4-O-CH_3 \\
\quad\;\; / \quad \backslash \\
\quad CO \quad O \\
\quad\;\; | \qquad | \\
\quad CH_3 \;\; CO \\
\qquad\qquad | \\
\qquad\quad CH_3
\end{array}
$$

Gr. 5,5 di anisalanilina trattati con gr. 5,5 di anidride acetica furono fatti bollire a ricadere per 2 ore. Dopo raffreddamento completo sempre agitando e raffreddando con acqua fu aggiunta soluzione satura di carbonato sodico.

Precipitò cosìuna massa oleosa che dopo poco divenne solida cristallina. Raccolta su filtro e lavata bene con acqua venne cristallizzata da alcool. Fondeva a 89-91° e si presentava in grossi cristalli tozzi, incolori.

trov. %: N 4,49.

per $C_{18}H_{19}O_4N$ calc. : 4,31.

Per i suoi caratteri questo composto mostra grande somiglianza con quello ottenuto dalla benzal anilina ed analogamente a quanto avviene per quello, sottoposto ad idrolisi si scinde in acetanilide, acido acetico ed aldeide anisica.

Reazione fra il dianil-derivato del 2-ossi-naftil-1-gliossale e anidride acetica.

Il dianil-derivato del 2-ossi-naftil-1-gliossale non reagisce facilmente con anidride acetica, tantochè fu necessaria una ebollizione di otto ore con eccesso di anidride acetica.

Dopo raffreddamento fu aggiunta acqua e carbonato sodico, ed agitando fu lievemente riscaldata la massa peciosa bruna che anche lasciata vari giorni a sè non cristallizzava.

Venne allora frantumata ed estratta molte volte con etere di petrolio. In tal modo passò in soluzione una sostanza che per concentrazione cristallizzava in minuti aghetti poco colorati ed ancora non puri e che solo dopo numerose cristallizzazioni da benzolo divennero quasi incolori e fondevano a 155-157°.

All'analisi si ebbero i seguenti resultati:

trov. %: C 75,46; H 4,98; N 4,71.

per $C_{20}H_{15}O_3N$ calc. : 75,71; 4,73; 4,41.

Per trattamento con fenilidrazina reagisce, ma il prodotto che si ottiene è difficilmente purificabile.

Il rendimento del prodotto p. f. 155-157°, è assai scarso onde non fu possibile eseguirne uno studio più minuzioso ma dai resultati della analisi e dal suo modo di comportarsi si può ritenere che ad esso spetti una delle due formule VIII-IX. esposte nella parte generale.

La sostanza bruna resinosa residua dell'estrazione con etere di petrolio fu ripresa con benzolo. In tal modo fu separata una piccola quantità di un composto colorato in roseo, anche esso con p. f. 155-156° ma diverso da quello precedentemente descritto. Di questo composto non fu possibile stabilire la costituzione a causa della scarsa quantità con la quale si forma. La massa bruna resinosa, dopo trattamento con benzolo fu ripresa con alcool a caldo. quindi lasciata raffreddare.

Dopo molti giorni dalla soluzione alcoolica si separò un composto cristallino che fu purificato bollendolo in alcool con carbone animale ed infine cristallizzandolo numerose volte da alcool. Era quasi incolore e fondeva a 185°.

trov. %: C 79,51; H 5,29; N 7.33.

» 79,59; » 5,10; » 7,14.

Per i risultati analitici il composto risulta essere il dianil-derivato dell'acetil-2-ossi-naftil-1-gliossale (Form. VII).

Firenze. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1928.

PADOA M. e VITA Nerina. — **Sul rendimento fotochimico dell'assimilazione clorofilliana con luci complesse ed intermittenti.**

I. - I risultati delle ricerche compiute in precedenza ([1]), in reazioni diverse, per verificare se esistesse diversità fra l'azione delle luci componenti e quella della luce complessa da essa formata, rendevano interessante esaminare dallo stesso punto di vista la reazione clorofilliana.

Nella letteratura abbiamo potuto rinvenire alcuni dati in proposito, ma non concordanti. Secondo Maccagno ([2]) (1874), il più forte aumento di peso di una pianta si riscontrava facendola vegetare con luce violetta.

Flammarion ([3]) (1896), notò che l'assimilazione era più forte con la luce verde che non con la luce bianca. D'altra parte Pfeffer ([4]) (1884-1887), riteneva d'avere dimostrato che l'azione delle varie luci colorate è la stessa, sia che esse agiscano separatamente od insieme ad altre.

Nelle nostre esperienze abbiamo adottato come metodo di misura dell'assimilazione la quantità di O_2 svolto, e ciò perchè dopo aver passato in rivista i diversi metodi proposti ed impiegati da vari AA., ci è sembrato ancora il più semplice e il più sicuro.

Naturalmente, con questo metodo, se non s'introducono correzioni ai risultati sperimentali, si va incontro ad un errore, che consiste nel non tenere conto della quantità di O_2 impiegata per la respirazione la quale avviene, come dimostrò Claude Bernard, contemporaneamente all'assimilazione.

Lo stesso errore si commetterebbe se si misurasse la quantità di anidride carbonica assorbita.

Tuttavia noi non abbiamo cercato di apportare correzioni ai risultati sperimentali sia per il dubbio valore di esse, sia perchè sarebbero, data la maggior durata di azione delle luci colorate, andate spesso ad aumentare gli effetti da noi ricercati: e l'averli trovati, senza avere introdotto correzioni, costituisce un argomento a favore della nostra tesi.

La pianta da noi prescelta è di quelle che meglio si prestano ad esperienze di questo tipo, sia perchè acquatica, sia perchè di compor-

([1]) Questa Gazzetta, 54, 147 (1924); 56, 164 (1926); 56, 375 (1926); 57, 187 (1927).
([2]) Bot. Zeit., p. 544 (1874). ([3]) Annuario Scientif. Ind. Milano, p. 275 (1896).
([4]) Bot. Inst. Würzburg, I, 45.

tamento assai costante. quando si abbia cura di mantenere eostanti le condizioni esterne: si tratta della *Elodea canadensis*. Essa venne sempre mantenuta immersa in acqua saturata di anidride carbonica mediante una corrente di questo gas; il recipiente era una vasca di vetro, rivestita esternamente di carta nera in cui si lasciò una finestra per la immissione della luce. La pianta si trovava sotto una campanella di vetro, a cui era fissata una buretta capovolta per la raccolta dell'ossigeno. Ad esperienza terminata, questo veniva travasato con le solite precauzioni, in una buretta graduata in centesimi di cc.

Nelle esperienze di confronto fra l'azione delle varie luci colorate e quella della luce bianca, abbiamo fatto agire esclusivamente la luce solare non essendo finora dotati di sorgenti luminose artificiali di potenza sufficiente, tenuto conto delle forti perdite che si incontrano facendo passare la luce attraverso un vetro rosso che, da nostre determinazioni, risultò lasciar passare il 44 % dell'energia totale della banda luminosa di eguale estensione; ed attraverso un vetro verde, che risultò lasciar passare soltanto il 9 % dell'energia come sopra.

Nella tabella seguente sono riportati i risultati di una serie di esperienze di confronto: i rendimenti calcolati che si trovano nell'ultima colonna sono ottenuti tenendo conto dei predetti coefficenti di assorbimento, nell'ipotesi che in via di approssimazione si possa ritenere che l'energia luminosa perduta avrebbe prodotto proporzionalmente lo stesso effetto di quella passata attraverso il filtro.

	Tompo d'azione	Ossigeno svolto	Coeff. d'ass.to	Rend. calc. p. l'
Luce verde $\lambda < 567$.	47'	1,61	0,09	0,380
» rossa 722-567 .	31'	0,82	0,44	0,061
» bianca	15'	1,25	—	0,083

Ne risulta che il rapporto fra la somma dell'azioni delle luci verde e rossa rispetto alla bianca è dato da:

$$\frac{0,380 + 0,061}{0,083} = 5,43.$$

Da altre due serie di esperienze si ottennero i rapporti 3,81 e 4,52 per modo che, in media, si ha 4,62 e si conclude che le luci colorate dànno un rendimento che supera il quadruplo di quello della luce bianca.

Visto questo si è creduto utile di separare dalla luce bianca, tre bande colorate in luogo di due, per vedere se il rendimento fosse suscettibile di ulteriore aumento.

Mediante soluzioni filtranti (5) poste in bacinelle, ottenemmo tre zone luminose colorate, rossa, gialla e verde che spettroscopicamente ci risultò non sovrapporsi l'una all'altra; si determinarono pure i tre coefficienti di assorbimento di questi filtri, nel senso indicato in precedenza ed ecco i risultati di una serie di esperienze:

	Tempo d'azione	Ossigeno svolto	Coeff. d'ass.to	Rend. calc. p. 1'
Luce **gialla** 567-607	8'	0,46	0,07	0,810
» **verde** 480-567	32'	0,56	0.09	0,150
» **rossa** 607-722	20'	0,88	0,98	0,044
» **bianca** 380-722	13'	0,66	—	0,050

Il rapporto fra la somma dell'azione delle luci colorate rispetto alla luce bianca ne risulta di 20,0. Si noterà che in questa serie di esperienze l'assimilazione con luce gialla risultò in via assoluta e senza tenere conto dell'assorbimento del filtro superiore a quella con luce bianca; infatti riducendo per entrambe l'azione a tempi uguali si ha 57 per la luce gialla e soltanto 50 per la luce bianca.

In altre due serie di esperienze si ottennero i rapporti 19,6 e 25,7 la media generale delle tre serie risultò 21,8.

Abbiamo ancora voluto porre a confronto, colle precauzioni prese altre volte, l'azione di un raggio di luce solare e quella dello stesso fascio, ma disperso da un prisma, e per avere lo stesso assorbimento, abbiamo fatto riflettere una prima volta totalmente il fascio di luce bianca e l'abbiamo fatto disperdere una seconda volta dallo stesso prisma, facendogli attraverso il medesimo spessore di vetro.

In tre coppie distinte di esperienze, i rapporti fra l'azione dello

(5) ***M. Padoa*** e ***Nerina Vita,*** questa Gazzetta, **54**, 148 (1924); la luce gialla veniva filtrata attraverso una soluzione di tartrazina, eosina, solfato di rame e rosa bengala.

spettro e quella della luce bianca risultarono: 3,39, 1,76, 1,50; si noti che per avere un'intensità sufficiente occorre impiegare un fascio di luce di notevole spessore e, quindi ne viene una sovrapposizione dei colori spettrali, che non è certo favorevole all'effetto che da noi si vuol mettere in rilievo. Questo può dar ragione della differenza considerevole che passa tra i risultati delle esperienze eseguite con luci filtrate a questi ultimi.

Che questi risultati costituiscono argomento a favore della non addittività dell'azione di varie frequenze luminose potrebbe essere messo in dubbio soltanto nel caso che le variazioni dei rendimenti fossero da attribuire semplicemente alla variazione dell'intensità luminosa. Ora nella letteratura noi troviamo che viene affermata ([6]) la proporzionalità entro certi limiti fra intensità luminosa e assimilazione. Secondo Warburg e Negelein ([7]), che hanno sperimentato con la *chlorella,* le luci deboli dànno un rendimento proporzionale all'intensità; il rendimento diminuisce per le luci forti. Tuttavia la curva rendimenti-intensità luminosa tracciata da questi autori denota anche per le intensità forti il rendimento è funzione lineare dell'intensità. Noi riteniamo che nelle nostre condizioni di esperienza ci trovassimo nei limiti entro i quali la proporzionalità sussiste, tanto più che nostre esperienze di confronto fra l'azione della luce solare diretta e quella della stessa luce ridotta a un decimo d'intensità mediante una lente divergente ci confermarono la proporzionalità indicata.

La variabilità dei coefficienti d'azione da una pianta all'altra, il diverso comportamento delle varie piante di fronte alle variazioni di intensità luminosa rendono comunque difficile distinguere i coefficienti biologici da quelli puramente fotochimici e sebbene le esperienze precedenti ci sembrino persuasive nel senso che sussiste veramente anche nel fenomeno di assimilazione l'interferenza fotochimica fra le diverse frequenze luminose, sebbene la presenza di antociani e di altre sostanze colorate nelle foglie di certa specie di alghe, e le variazioni di pigmentazione che si osservano con diverse intensità di illuminazione sembrino indicare che nelle foglie si formino naturalmente dei filtri di luce destinati ad aumentare il rendimento fotochimico, pur tuttavia riteniamo che occorreranno ancora esperienze assai numerose per avere un'idea più esatta dei fenomeni.

([6]) Pflanzenphysiologie Strasburger-Fost, **I**, 324 (1897); *Schenken-Kauteas*, Trattato di Botanica, p. 234 (1913); *Brown* ed *Escombe*, Proc. R. S. L. (B), **76**, 29 (1905); *Blackman* e *Matthaei*, Proc. R. S. L., (B), **76**, 402 (1905); *Blackman* e *Smith*, ibidem, **83**, 389 (1911). ([7]) Biochemische Zeit., **100**, 261 (1919); Cbl., **I**, 296 (1920).

II. – L'altro punto che dovevamo chiarire era l'azione delle luci intermittenti nell'assimilazione; in una Nota precedente (l. c.), abbiamo fatto vedere che il rendimento con luci pulsanti presenta un massimo in corrispondenza di un determinato numero di variazioni nell'unità di tempo. Successivamente, in una reazione endotermica, abbiamo rilevato l'esistenza di diversi massimi, più o meno rilevanti e più o meno numerosi a seconda delle lunghezze d'onda.

Ora nel caso dell'assimilazione, abbiamo trovato l'esistenza di ben cinque massimi distinti nell'intervallo fra 0 e 1000 variazioni per 1''; soltanto dopo aver compiuto queste esperienze ci siamo accorti che Warburg e Negelein (loc. cit.), in conseguenza di vecchie esperienze di Brown e Escombe [8] avevano sperimentato sulla *chlorella* l'azione della luce intermittente e visto ch'essa dà luogo ad un aumento di rendimento rispetto alla luce continua.

Ma ad essi è completamente sfuggita l'esistenza di massimi e minimi sia per non aver esteso l'osservazione ad un numero sufficientemente grande di variazioni per 1'', sia perchè gl'intervalli fra due diversi numeri di variazioni erano troppo forti.

Ecco infatti i dati di Warburg e Negelein, da noi opportunamente ricalcolati:

Variazioni per 1''	Rapp. rendimenti	Variazioni per 1''	Rapp. rendimenti
0,06	1,09	26	1,84
0,6	1.40	66	1,71
2	1,52	267	1,94
6	1,56		

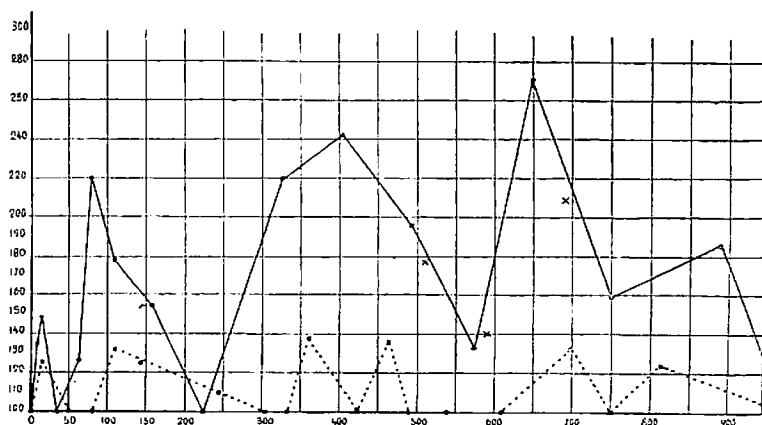
Le nostre esperienze vennero eseguite a seconda dei numeri di variazioni, con dischi a 2, 8, 20, 40, 80 settori; i rendimenti son calcolati dal rapporto tra una data quantità di luce pulsante e la stessa quantità di luce continua.

La sorgente di luce era una lampada ad arco funzionante con 5

(8) Proc. Roy. Soc. London (B), 76, 29 (1905).

ampère, è le radiazioni venivano concentrate in un fascio parallelo mediante uno specchio parabolico.

Variazioni per 1"	Rapp. rendimenti	Variazioni per 1"	Rapp. rendimenti
1/6	1,00	221	1,00
1/4	1,00	325	2,20
9	1,36	406	2,43 *
16	1,48 *	488	1,96
		513	1,75
32	1,00	574	1,33
		592	1,42
65	1,27	650	2.71 *
		697	2.08
80	2,20 *	770	1,59
110	1,78	887	1,86 *
162	1.54	976	1,00

Tutti i dati posti in colonna rappresentano ciascuno la media di più esperienze; invece i tre dati intercalati (numero di variazioni 513-592 697) sono i risultati di esperienze singole, fatte a scopo di controllo dell'andamento della curva piena della figura **1,** e sono segnati nella stessa con una crocetta invece che con un punto. Nella precedente tabella i punti di massimo sono segnati con l'asterisco.

Come si vede, l'aumento del rendimento è considerevolissimo e l'optimum è stato raggiunto con 650 variazioni per minuto secondo, e intorno a questo punto abbiamo avuto in certe esperienze fino il triplo del rendimento dato dalla luce continua. Questi risultati vanno messi in relazione con quelli già descritti nella nostra Nota precedente [9] re-

[9] Questa Gazzetta, 58 461 (1928).

lativi alla reazione endotermica di formazione del joduro ferrico. Nel caso dell'assimilazione il processo è evidentemente più complicato, non fosse altro perchè l'accumulazione dell'energia occorrente a formare una molecola di glucosio esige l'assorbimento di non meno di 18 quanta di qualsiasi luce visibile ed ogni molecola dell'ipotetica formaldeide esigerebbe, per la sua formazione, 3 quanta.

Facendo il calcolo in corrispondenza di una zona di luce ritenuta generalmente assai attiva, e cioè per le righe 587-589 del sodio, troveremo che ogni quantum corrisponde a 49.000 cai. e 3 quanta a 147.000. Ma la formazione della molecola della formaldeide non ne richiederebbe che circa 112.000 e quindi vi sarebbe una rimanenza di 35.000 cal. Questo può spiegare come impiegando questa frequenza luminosa non si possa arrivare ad un rendimento quantitativo: Warburg e Negelein [10] con la *chlorella* (riga D) ottengono come massimo il 70 %. Gli stessi Autori hanno anche trovato che per frequenze maggiori i rendimenti diminuiscono, ciò chè è in relazione alle maggiori rimanenze dei quanta assorbiti. Tuttavia su questo punto gli autori non sono in accordo ed R. Würmser [11] afferma che la luce verde darebbe un rendimento più elevato.

Quanto alla luce bianca i dati della letteratura fanno ritenere molto basso il suo coefficiente di utilizzazione poichè è ritenuto che esso oscilli fra 0,5 e 6 %. Ciò è molto importante per noi, sia perchè tale rendimento confrontato con quello delle luci monocromatiche, è assai esiguo e viene a render ragione di quanto abbiamo affermato in precedenza in base all'esperienza d'assimilazione con luci colorate; sia perchè ci fa comprendere come non vi sia nulla di contraddittorio coi principii fondamentali dell'energetica, nella elevazione eccezionale del rendimento con luce pulsante.

Dal punto di vista del meccanismo, ci riferiamo a quanto dicemmo nella nostra Nota precedente ed al calcolo dei quanta necessari al compimento della sintesi clorofilliana.

Per appoggiare ulteriormente dal lato sperimentale queste vedute sarebbe necessario esaminare l'azione di luci intermittenti strettamente monocromatiche. Finora però non siamo riusciti ad ottenerle, con intensità così forti da permettere delle misure di assimilazione, almeno col sistema seguito finora.

Tuttavia abbiamo potuto far agire, sempre con la stessa sorgente luminosa, ma con un arco alimentato dall'intensità doppia (10 Ampère) la banda rossa (607-722) ottenuta col filtro all'eosina; in questo caso i

[10] Z. phys. chem.. **102**, 235. [11] Compt. rend., **177**, 644; **181**, 374.

bassi quanta della luce di questa zona luminosa dovevano far prevedere soltanto dei modesti aumenti di rendimento con luce intermittente. Effettivamente ciò è avvenuto come si rileva dai dati seguenti e dalla curva punteggiata della figura.

Variazioni per 1"	Rapp. rendimenti	Variazioni per 1"	Rapp. rendimenti
1/4	1,00	361	1,37 *
16	1,26*	424	1,00
48	1,00	464	1,36 *
80	1,00	488	1,00
110	1,32*	542	1,00
143	1,25	610	1,00
244	1,10	697	1,33 *
305	1,00	750	1,00
336	1,00	813	1,24 *
		976	0,00

Anche qui si notano parecchi massimi e minimi; i primi sono tutti più bassi di quelli forniti dalla luce bianca; cosa che potrebbe dipendere, da quanto abbiamo veduto finora nelle altre reazioni, sia dalla minore intensità della luce rossa impiegata, come anche dal quantum minore cui essa corrisponde.

È il caso di ricordare che è opinione di autorevoli cultori di questo argomento che il processo di assimilazione non possa compiersi se non attraverso una serie di reazioni ([12]). Dal punto di vista teoretico ciò potrebbe essere giustificato; ad es., secondo Ornstein ([13]) non sarebbe possibile pensare all'assorbimento di più di un quantum per mezzo di una stessa molecola; tuttavia in una molecola della complessità di quella della clorofilla potrebbero forse trovar posto anche i tre quanta richiesti.

Abbiamo creduto conveniente richiamare queste considerazioni perchè assai connesse con il nostro argomento; ma è bene notare che qualunque sia il partito a cui converrà appigliarsi in proposito, esse non infirmano i calcoli termochimici sopra esposti, nè le relative conseguenze.

Bologna. — R. Scuola Superiore di Chimica Industriale. Luglio 1928.

([12]) *Warburg*, Bioch. Zeit., **103**, 188 (1920). ([13]) Z. phys. chem., **120**, 98 (1926).

PASSERINI L. — Struttura cristallina di alcuni fosfuri di metalli bivalenti e trivalenti.

Un esame, coi raggi X dei fosfuri dei metalli bivalenti, cioè che appartengono al tipo A_2B_3, rientra in una serie di ricerche, iniziate da G. Natta e dall'autore di questa nota, sui composti di questo tipo, allo scopo di determinare quali variazioni avvengano nella struttura cristallina per sostituzione di A o B con altri elementi a diametro atomico diverso e quali relazioni esistano tra la struttura della sostanza e il diametro degli atomi sostituenti.

Sui fosfuri metallici, sia dal lato chimico che cristallografico, si hanno scarse notizie; di nessuno, si può dire, tra i fosfuri dei metalli bivalenti, è noto con sicurezza il sistema di cristallizzazione, solo per quello di zinco, Jolibois [1] accenna che cristallizza in ottaedri, per gli altri non si hanno dati.

Anche lo studio röntgenografico di questi composti è stato, finora, poco sviluppato. Infatti, all'infuori dei fosfuri di alluminio e gallio, studiati recentemente da Goldschmidt [2], non si ha notizia di altri fosfuri metallici che siano stati esaminati coi raggi X.

Uno studio röntgenografico sui composti del fosforo può avere interesse anche pel contributo che viene a portare per stabilire l'esatto diametro dell'atomo neutro di fosforo. Gli elementi che finora si posseggono a questo scopo, sono certo troppo scarsi e non tali, per questa ragione, da permettere di stabilire un valore sicuramente attendibile. I composti più adatti a una ricerca di questo genere sono evidentemente quelli in cui il fosforo entra, allo stato di atomo neutro, in combinazione con un metallo, perchè oltre alla loro semplicità strutturale, offrono anche il vantaggio di poterci basare, per le deduzioni relative, sulla sicurezza del valore da assegnare al diametro dell'atomo metallico.

Ho esaminato coi raggi X i fosfuri di zinco, cadmio, magnesio ed alluminio, preparati, all'infuori dell'ultimo di cui ho usato il prodotto Kahlbaum, facendo passare, in atmosfera di idrogeno, vapori di fosforo sopra il metallo in polvere o in trucioli molto fini e tenuto a temperatura vicina alla fusione.

La reazione ha un andamento normale pei fosfuri di zinco e cadmio,

(1) Compt. Rend., 147, 801 (1908); Chem. Zeit., 37, 73 (1913). (2) *V. M. Goldschmidt*, Geoch. Verteil. Gesetze der El., 8. Norske Vidensk. Akad., Oslo (1927).

mentre per quello di magnesio avviene con molta violenza ed è accompagnata da un forte sviluppo di luce e calore.

I prodotti di reazione sono risultati sufficientemente puri per essere analizzati coi raggi X, tuttavia nei fotogrammi ottenuti si presentavano, oltre alle linee sicuramente dovute al composto, anche altre linee deboli o debolissime e di intensità variabile per diversi fotogrammi d'una stessa sostanza, che sono risultate prodotte da traccie di ossido formatosi, data la forte alterabilità di questi composti, specialmente notevole pel fosfuro di magnesio, durante la macinazione del fosfuro e l'esame röntgenografico.

Fosfuro di zinco.

Il fosfuro di zinco è stato ottenuto col metodo descritto per primo da Schrötter [3]; si presenta come una polvere grigia che reagisce, dando idrogeno fosforato, lentamente con l'acqua, più forte con gli acidi diluiti.

Ho esaminato questo composto, col metodo delle polveri, introducendolo in tubetto di carta bakelizzata per preservarlo da alterazioni, usando le radiazioni K_α K_β emesse da un anticatodo di rame di un tubo Philips ad elettroni, del tipo ad anticatodi intercambiabili. L'aspetto dei fotogrammi ottenuti è d'una singolare somiglianza con quelli dati dall'arseniuro di zinco, esaminato in un precedente lavoro [4]. Si ritrovano le stesse linee di questo con intensità in genere poco differenti, ma notevolmente spostate di posizione.

Nella Tabella N. 1 sono raccolti i dati ottenuti dal calcolo dei fotogrammi, pei seni degli angoli di riflessione, le distanze reticolari, gli indici delle faccie, i valori del lato della cella elementare, le intensità osservate e quelle calcolate in base alla formula:

$$I = \backsim n S^2 \qquad \text{dove:} \qquad S = \sum_{1}^{n} {}_s N_s \, e^{-2\pi i(hx_s + ky_s + lz_s)}$$

dove n è il numero dei piani cooperanti alla riflessione considerata, N_s è il numero atomico dell'atomo essesimo, x_s, y_s, z_s le sue coordinate.

(3) *Schrötter*, Ber. Wien. Akad., 301 (1849); Ibid., 246 (1849). (4) *G. Natta* ed *L. Passerini*, questa Gazzetta, 58, 541 (1928).

TABELLA N. 1.

h k l	λ	$Sen\theta/_2$	d	a	I. oss.	I. calc.
1 1 1	α	0,242	3,150	5,52	d	166
0 0 2	»	0,279	2,759	5,52	md	432
2 2 0	β	0,355	1,955	5,53	d	
2 2 0	α	0,391	1,971	5,58	f	2443
1 3 1	»	0,456	1,687	5,59	d	260
2 2 2	»	0,477	1,614	5,59	md	364
0 0 4	»	0,547	1,405	5,62	mf	864
3 3 1	»	0,595	1,293	5,63	d	198
2 0 4	»	0,612	1,258	5,62	mf	1544
3 3 3 / 1 5 1	β	0,640	1,084	5,63	dd	
2 2 4	α	0,667	1,153	5,65	f	2822
3 3 3 / 1 5 1	»	0,707	1,088	5,65	md	166 / 56
4 0 4	»	0,769	1,002	5,66	mf	1222
3 5 1	»	0,801	0,961	5,68	md	292
2 6 0	»	0,857	0,899	5,68	mf	2187

Le linee del fotogramma si ordinano bene, anche sui diagrammi di Hull, pel sistema cubico, dando come valore della cella elementare $a = 5{,}68$ Å. Il volume della cella elementare risulta di $183{,}25 \times 10^{-24}$ cm^3. La densità che si calcola in base a questo dato ed al peso molecolare del composto moltiplicato per $1{,}66 \times 10^{-24}$ gr., peso assoluto dell'atomo di idrogeno, dà un valore di 4,678, che corrisponde a quelli sperimentali [5] solo ammettendo che la cella elementare contenga due molecole di P_2Zn_3.

L'unica struttura cubica, contenente due molecole del tipo A_2B_3 nella cella elementare, nota finora è quella tipo arseniuro di zinco, determinata in un precedente lavoro da G. Natta e L. Passerini [6]. La forte analogia, a cui ho accennato, tra i fotogrammi del As_2Zn_3 e del

[5] *Renault*, Ann. Chim. Phys., 9, 162 (1866) trova d = 4,21; *Jolibois*, loc. cit. trova 4,55; *Schrötter*, loc. cit., dà 4,76. [6] *G. Natta* ed *L. Passerini*, loc. cit.

P_2Zn_3, avvalora la ipotesi che anche quest'ultimo composto appartenga allo stesso tipo di struttura dell'arseniuro di zinco.

Le coordinate degli atomi sono le seguenti:

$$
\begin{aligned}
P &: (1/4,\ 1/4,\ 1/4)\ ;\ (3/4,\ 1/4,\ 3/4)\ ; \\
  &\ \ (1/4,\ 3/4,\ 3/4)\ ;\ (3/4,\ 3/4,\ 1/4). \\
Zn &: (1/2,\ 1/2,\ 0)\ ;\ (1/2,\ 0,\ 1/2)\ ;\ (0,\ 1/2,\ 1/2)\ ; \\
  &\ \ (1/2,\ 0,\ 0)\ ;\ (0,\ 1/2,\ 0)\ ;\ (0,\ 0,\ 1/2).
\end{aligned}
$$

Le intensità calcolate in base a questa ipotesi di struttura e riportate nell'ultima colonna della tabella concordano ottimamente con quelle osservate. Si può concludere che il fosfuro di zinco cristallizza nel sistema cubico, con una struttura tipo arseniuro di zinco.

La distanza tra i centri degli atomi di zinco e fosforo, data dalla formula:

$$\frac{a.\sqrt{3}}{4}$$

risulta uguale a 2,46 Å. Ammettendo che il composto non sia ionico e assumendo per l'atomo neutro di zinco un raggio di 1,33 Å [7] risulta come raggio dell'atomo neutro di fosforo 1,13 Å.

Fosfuro di cadmio.

Il fosfuro di cadmio presenta aspetto e proprietà analoghe al fosfuro di zinco. Nulla è accennato in letteratura sul sistema in cui cristallizza.

L'ho esaminato, col metodo delle polveri, introducendo il preparato in carta bakelizzata, usando le radiazioni emesse da un tubo Philips ad anticatodo di rame. I fotogrammi ottenuti mostrano una forte analogia con quelli dati dal fosfuro di zinco.

Nella Tabella N. 2, sono dati i valori ottenuti dal calcolo dei fotogrammi pei seni degli angoli di riflessione, le distanze reticolari, gli indici delle faccie, i valori del lato della cella elementare, le intensità osservate e quelle calcolate.

(7) *V. M. Goldschmidt*, Geoch. Verteil. Ges. der El., 7, Oslo. Videnskap Akad. (1926).

TABELLA N. 2.

h k l	λ	Sen$\theta/_2$	d	a	I. oss.	I. calc.
1 1 1	α	0,230	3,350	5,80	dd	166
0 0 2	»	0,262	2,936	5,87	md	1558
2 0 2	β	0,333	2,082	5,92	d	
2 0 2	α	0,364	2,116	5,98	f	5140
1 3 1	»	0,426	1,806	5,99	d	260
2 2 2	»	0,443	1,739	6,02	md	1315
0 0 4	β	0,462	1,501	6,00	d	
0 0 4	α	0,511	1,505	6,02	md	1816
2 0 4	»	0,570	1,349	6,03	mf	3423
2 2 4	»	0,624	1,234	6,04	f	5930
1 5 1 } 3 3 3 }	»	0,662	1,162	6,04	d	{ 166 { 56
4 0 4	»	0,721	1,066	6,04	m	1284
3 5 1	»	0,752	1,023	6,05	d	292
2 0 6	»	0,807	0,954	6,06	mf	4600
2 2 6	»	0,842	0,914	6,06	mf	4385

Le linee del fotogramma si ordinano bene pel sistema cubico. Il lato della cella elementare risulta uguale a 6,06 Å, il suo volume è 222,54 $\times$ 10^{-24} cc. Anche per questo composto si trova per la densità un valore probabile, solo ammettendo che la cella elementare contenga due molecole; si ottiene d = 5,956. Nell'ultima colonna della Tabella N. 2 sono riportate le intensità calcolate in base all'ipotesi che il composto abbia una struttura tipo arseniuro di zinco, di cui ho dato precedentemente le coordinate. L'accordo con le intensità osservate risulta sufficiente per poter dedurre che il fosfuro di cadmio ha una struttura del tipo accennato.

La distanza tra gli atomi di fosforo e cadmio, calcolata in base alla formula:

$$\frac{a.\sqrt{3}}{4}$$

risulta di 2,62 Å; ammettendo come raggio dell'atomo neutro di cadmio, il valore dato da Goldschmidt, 1,49 Å, risulta pel fosforo neutro un raggio di 1,13 Å, valore esattamente concordante con quello ricavato dal fosfuro di zinco.

Fosfuro di magnesio.

Il fosfuro di magnesio preparato nel modo prima descritto, si presenta come una massa fusa di color cenerognolo, piuttosto dura ma assai fragile tanto che si lascia facilmente polverizzare in un mortaio. All'aria manda un forte odore di idrogeno fosforato; finemente polverizzato in breve tempo subisce una alterazione totale dando idrogeno fosforato e lasciando un residuo di ossido di magnesio. Con l'acqua reagisce con grande violenza.

Ho analizzato il composto, col metodo delle polveri, mettendolo in tubicino di carta bakelizzata ed usando un tubo Philips ad elettroni con anticatodo di rame.

Tabella N. 3.

h k l	λ	Sen θ/2	d	a	I. oss.	I. calc.
1 1 1	α	0,246	3,149	5,46	d	166
2 0 2	β	0,338	2,055	5,81		
2 0 2	α	0,371	2,073	5,86	f	732
1 3 1	»	0,435	1,767	5,86	md	260
2 2 2	»	0,457	1,683	5,86	dd	32
4 0 0	»	0,525	1,466	5,86	m	259
3 3 1	»	0,571	1,347	5,87	md	198
2 2 4	»	0,640	1,203	5,89	f	845
1 5 1 / 3 3 3	»	0,677	1,137	5,90	d	166 / 56
4 0 4	»	0,739	1,042	5,89	md	366
3 5 1	»	0,769	1,002	5,92	md	292
2 6 0	»	0,823	0,935	5,92	mf	655
5 5 1 / 1 7 1	»	0.925	0,831	5,93	d	121 / 121

I fotogrammi presentano, accanto alle linee del composto, anche qualche linea in posizione corrispondente a quella dell'ossido di magnesio. Tuttavia siccome l'intensità di queste linee, in fotogrammi otte-

nuti da diversi campioni di fosfuro non si mantenevano costanti, pur restando sempre notevolmente più deboli di quelle delle linee attribuibili al fosfuro di magnesio, si può essere certi che esse sono prodotte da impurezze di ossido contenute nel composto e formatesi probabilmente durante la macinazione del fosfuro.

Nella Tabella N. 3, sono riportati i valori ottenuti dal calcolo dei fotogrammi pel seno degli angoli di riflessione, le distanze reticolari, gli indici delle faccie, il lato della cella elementare, le intensità osservate e quelle calcolate.

Le linee dei fotogrammi si ordinano bene pel sistema cubico dando come lato della cella elementare un valore di 5,92 Å. La densità che si calcola per questo composto ha un valore possibile per una cella elementare che contenga due molecole. In questo caso, essendo il volume della cella 207.47 10^{-24} cc., la densità risulta di 2,162.

La struttura più probabile mi è sembrata quella tipo arseniuro di zinco e infatti le intensità calcolate secondo questa ipotesi e riportate nell'ultima colonna della Tabella N. 3, sono in buono accordo con quelle osservate.

La distanza tra gli atomi di magnesio e fosforo risulta 2,56 Å. Ammettendo per l'atomo di magnesio neutro un raggio di 1,62 Å risulterebbe per l'atomo di fosforo neutro un raggio di 0,94 Å. Questo valore è notevolmente inferiore a quello che si ricava dai fosfuri di zinco e cadmio, che è per ambedue di 1,13 Å. Anche l'arseniuro di magnesio, esaminato in un precedente lavoro [8], dà per la distanza tra gli atomi As-Mg un valore notevolmente inferiore a quello della somma degli atomi neutri, rispettivamente 2,64 e 2,78 Å; mentre per l'arseniuro di zinco si ritrova un valore pochissimo superiore [9]. Infatti la somma dei raggi atomici è di 2,49 Å mentre quella calcolata risulta di 2,51 Å.

Fosfuro di alluminio.

Ho usato il prodotto puro di Kahlbaum che fotografai servendomi d'un tubo Philips ad elettroni con anticatodo di rame.

Dei fotogrammi ottenuti, d'una rara chiarezza, riporto nella Tab. 4 i dati pei seni degli angoli di riflessione, le distanze reticolari, gli indici delle faccie, il lato della cella elementare, le intensità osservate e calcolate.

[8] *G. Natta* ed *L. Passerini*, loc. cit. [9] *G. Natta* ed *L. Passerini*, loc. cit.

TABELLA N. 4.

h k l	λ	Sen θ/2	d	a	I. oss.	I. calc.
1 1 1	β	0,229	3,029	5,25	d	
1 1 1	α	0,253	3,044	5,26	f	2476
0 0 2	»	0,291	2,640	5,28	ddd	96
2 2 0	β	0,370	1,874	4.30	d	
2 2 0	α	0.409	1,882	5,32	ff	4416
1 3 1	β	0.430	1,612	5,34	dd	
1 3 1	α	0,477	1,613	5,34	ff	3880
2 2 2	»	0,504	1,535	5,32	dd	74
4 0 0	β	0,520	1.334	5,34	dd	
1 3 3	»	0,564	1,231	5,36	d	
4 0 0	α	0,575	1,338	5,35	mf	1560
1 3 3	»	0,623	1,236	5,38	f	2951
2 2 4	β	0,634	1,096	5,37	dd	
1 5 1 } 3 3 3 }	»	0,669	1,038	5,39	dd	
2 2 4	α	0,699	1,099	5,38	fff	5093
4 4 0	β	0,726	0,956	5,41	dd	
1 5 1 } 3 3 3 }	α	0,741	1,039	5,39	ff	{ 2476 826
3 5 1	β	0,760	0,913	5,40	dd	
4 4 0	α	0,804	0,957	5,42	f	2206
3 5 1	»	0,841	0,915	5,41	fff	4350
2 4 4	»	0,854	0,902	5,42	f	4160
2 6 0	»	0,893	0,862	5,44	f	3946

Le linee dei fotogrammi si ordinano bene pel sistema cubico dando pel lato della cella elementare $a = 5,42$ Å. Il volume della cella risulta di $159,2 \times 10^{-24}$ cc., per la densità si trova un valore probabile solo ammettendo che la cella elementare contenga 4 molecole di AlP. Si ha in questo caso d = 2,424.

Le strutture cubiche conosciute, con 4 molecole del tipo AB nella cella elementare, sono quella tipo cloruro di sodio e quella tipo blenda. Le coordinate degli atomi nei due casi sarebbero rispettivamente:

1) Al $= (0, 0, 0)$; $(0, {}^1/_2, {}^1/_2)$; $({}^1/_2, 0, {}^1/_2)$; $({}^1/_2, {}^1/_2, 0)$.
P $= ({}^1/_2, {}^1/_2, {}^1/_2)$; $({}^1/_2, 0, 0)$; $(0, {}^1/_2, 0)$; $(0, 0, {}^1/_2)$.

2) Al $= (0, 0, 0)$; $({}^1/_2, {}^1/_2, 0)$; $(0, {}^1/_2, {}^1/_2)$; $({}^1/_2, 0, {}^1/_2)$.
P $= ({}^1/_4, {}^1/_4, {}^1/_4)$; $({}^1/_4, {}^3/_4, {}^3/_4)$; $({}^3/_4, {}^1/_4, {}^3/_4)$; $({}^3/_4, {}^3/_4, {}^1/_4)$.

Solo pel secondo caso si ha un accordo sufficientemente buono tra le intensità calcolate e quelle osservate: il fosfuro di alluminio, ha una struttura tipo blenda.

La distanza tra gli atomi Al-P risulta di 2,34 Å. Assumendo come raggio dell'atomo neutro di alluminio 1.43 Å risulta per il raggio del fosforo neutro 0,91 Å. Anche per questo composto, come già è stato osservato pel fosfuro di magnesio, si trova per l'atomo neutro di fosforo un valore notevolmente inferiore a quello ricavato dai fosfuri di zinco e cadmio.

Un simile comportamento si nota anche per l'arseniuro di alluminio ([10]) che per la distanza tra gli atomi As-Al calcolata dà 2,43 Å, mentre la somma dei raggi degli atomi neutri di arsenico e alluminio porta un valore di 2,59 Å ([11]).

RIASSUNTO.

1. Sono stati esaminati coi raggi X i fosfuri di zinco, cadmio, magnesio ed alluminio.

2. I fosfuri di zinco, cadmio, magnesio, cristallizzano nel sistema cubico, con struttura non ionica tipo arseniuro di zinco, determinata dalle seguenti coordinate:

Me : $({}^1/_2, {}^1/_2, 0)$; $({}^1/_2, 0, {}^1/_2)$; $(0, {}^1/_2, {}^1/_2)$;
$({}^1/_2, 0, 0)$; $(0, {}^1/_2, 0)$; $(0, 0, {}^1/_2)$.

P : $({}^1/_4, {}^1/_4, {}^1/_4)$; $({}^3/_4, {}^1/_4, {}^3/_4)$;
$({}^1/_4, {}^3/_4, {}^3/_4)$; $({}^3/_4, {}^3/_4, {}^1/_4)$.

([10]) *G. Natta* ed *L. Passerini*, questa Gazzetta, 58, 541 (1928). ([11]) Durante lo svolgimento del lavoro sono venuto a conoscenza che *Goldschmidt*, Verteil. Ges. der El., 8 (1927), aveva già esaminato coi raggi X il fosfuro di alluminio, pel quale trova una struttura tipo blenda ed un valore di $a = 5,45$ Å $\pm$ 0,008. Tuttavia, siccome non dà, all'infuori di questo, altri dati, ho creduto non perdesse interesse un nuovo studio röntgenografico sul fosfuro di alluminio, con la pubblicazione integrale dei dati relativi.

La cella elementare contiene 2 molecole,

3. Pel fosfuro di zinco si trova $a = 5,68$ Å, la densità calcolata è d $= 4,678$. La distanza tra gli atomi Zn-P risulta di 2,46 Å. Per il raggio dell'atomo neutro di fosforo, ammettendo quello dello zinco di 1,33 Å, si calcola 1,13 Å.

4. Il fosfuro di cadmio risulta avere come lato della cella elementare $a = 6,06$ Å, la densità calcolata è 5,956. La distanza Cd—P risulta di 2,62 Å. Assumendo come raggio dell'atomo neutro di cadmio 1,49 Å si calcola pel raggio del fosforo neutro 1,13 Å.

5. Il fosfuro di magnesio ha un lato della cella elementare di 5,92 Å, una densità calcolata di 2,162. La distanza Mg—P risulta di 2,56 Å. Attribuendo all'atomo neutro di magnesio un raggio di 1,62 Å, si trova come raggio del fosforo neutro 0,94 Å.

6. Il fosfuro di alluminio appartiene al sistema cubico, struttura tipo blenda. Come valore di a si trova 5,42 Å, la densità calcolata risulta 2,424. La distanza Al—P si trova uguale a 2,34 Å, perciò, assumendo come raggio dell'atomo neutro di alluminio 1,43 Å, il raggio dell'atomo neutro di fosforo risulterebbe 0,91 Å.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Luglio 1928.

GASTALDI G. e TALU Q. — Sulla reazione di Rung, Behrend e Pinner. - Nota II.

In una nota precedente (¹) si suppose che l'identità di comportamento dei sali delle basi ammoniche quaternarie dei composti imidazolici e ossipirazinici, verso gli idrossidi dei metalli alcalini, fosse determinata dall'uguaglianza dei due aggruppamenti atomici:

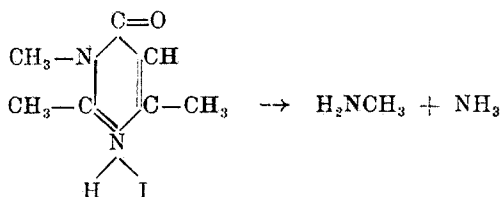
```
      |                  \/
 —C—N—C—           =C—N=C—
  ‖    ‖              |    |
```

che si riscontrano nelle due serie di composti.

Tale ipotesi è avvalorata dalle ricerche che ora riferiamo, sulle ossipirimidine. Infatti i sali delle basi ammoniche terziarie, che da esse ri-

(¹) Questa Gazzetta, 58, 412 (1928).

sultano per azione dgli alogeno-alchili, si decompongono per azione degli idrossidi dei metalli alcalini, eliminando i due atomi di azoto del nucleo pirimidinico, uno sotto forma di alchilammina, l'altro sotto forma di ammoniaca:

```
              C=O
            /     \
CH3—N            CH
        |            ||
CH3—C            C—CH3     →   H2NCH3 + NH3
            \\     /
              N
            /   \
          H       I
```

Si riscontra perciò solo una differenza nei prodotti della reazione; dai composti imidazolici e ossipirazinici si ottengono due molecole di alchilammina ([2]) dai composti ossipirimidinici una molecola di alchilammina e una molecola di ammoniaca.

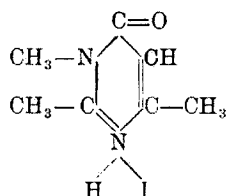
La differenza dipende dal fatto che nel primo caso si sono sottoposti alla scissione i jodoalchilati, nel secondo caso i jodoidrati delle rispettive basi.

PARTE SPERIMENTALE.

La decomposizione dei composti ossipirimidinici, l'abbiamo studiata col jodidrato della N-metil-2,4-dimetil-6-cheto-1,6-diidropirimidina, dopo aver constatato che gli N-alchil-derivati non addizionano gli alogeno-alchili per dare i sali delle corrispondenti basi ammoniche quaternarie.

La 2,4-dimetil-6-ossipirimidina che meglio di ogni altra si prestava per la preparazione dei derivati, l'abbiamo ottenuta secondo le indicazioni di Pinner ([3]) e da essa, per azione del joduro di metile, abbiamo preparato il jodidrato della N-metil-2,4-dimetil-6-cheto-1,6-diidropirimidina:

Jodidrato della N-metil-2,4-dimetil-6-cheto-1,6-diidropirimidina.

```
              C=O
            /     \
CH3—N            CH
        |            ||
CH3—C            C—CH3
            \\     /
              N
            /   \
          H       I
```

Si ottiene con ottimo rendimento, riscaldando in tubo chiuso a 100° per dieci ore, una molecola di 2,4-dimetil-6-ossipirimidina sciolta in al-

([2]) Questa Gazzetta, 58, 413 (1928). ([3]) *Pinner*, Imidoäther, 216.

cool metilico, con una molecola di idrossido di potassio e quattro molecole di joduro di metile.

Il prodotto della reazione, che dopo aver eliminato a temperatura ambiente il solvente, si presenta come una massa cristallina giallastra, si cristallizza dall'alcool.

Aghetti incolori fusibili a 215° con decomposizione:

trov. %: J 47,69.

per $C_7H_{11}N_2OI$ calc. : 47,73.

DECOMPOSIZIONE DEL JODIDRATO
DELLA N-METIL-2,4-DIMETIL-6-CHETO-1,6-DIIDROPIRIMIDINA.

La decomposizione l'abbiamo effettuata riscaldando la sostanza con idrossido di potassio al 33 %, raccogliendo la metilammina e l'ammoniaca che si svolgono in una soluzione di acido cloridrico e dosando, prima la miscela delle due basi e poi la metilammina sotto forma di cloroplatinato.

L'ammoniaca è stata fissata con l'ossido giallo di mercurio, secondo le indicazioni di M. François (1).

$(CH_3NH_2.HCl)_2PtCl_4 + (NH_4)_2PtCl_6$ trov. %: Pt 42,58.

$(CH_3NH_2.HCl)_2PtCl_4$ » » : Pt 41,18,

per $(CH_3NH_2.HCl)_2PtCl_4$ calc. %: 41,33.

» $(NH_4)_2PtCl_6$ » » : 43,92.

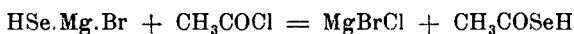
Sassari — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1928.

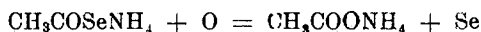
(1) Compt. rend., 144, 567.

MINGOIA Quintino. — Nuove sintesi di composti organici del selenio.

In una nota precedente ([1]) ho mostrato che, facendo agire l'idrogeno seleniato sulle comuni combinazioni organo magnesiache, si forma il magnesilselenidrato della formola HSe.Mg.Br, del tutto paragonabile al magnesilsolfidrato HS.Mg.Br, da me ottenuto e descritto già qualche anno addietro ([2]). Il magnesilselenidrato, che mi ero proposto di applicare come comodo mezzo di sintesi di nuovi composti di selenio, reagisce facilmente con corpi a funzionalità diversa e ho già descritto nella predetta Nota l'interessante prodotto ottenuto nella reazione col cloruro di benzoile, cioè l'acido α-selenobenzoico C_6H_5COSeH, il quale non era conosciuto, a differenza del corrispondente acido solforato.

Procedendo nello studio del comportamento di altri cloruri acidi rispetto al magnesilselenidrato, ho fatto agire il cloruro di acetile su detto magnesiaco, allo scopo di ottenere l'acido selenoacetico, pur esso sconosciuto in letteratura:

$$HSe.Mg.Br + CH_3COCl = MgBrCl + CH_3COSeH$$

Questo nuovo selenoacido è stato da me subito fissato sotto forma di sale di ammonio; ma, analogamente a quanto ho già osservato per il selenobenzoato di ammonio, esso è poco stabile, pure a temperatura ordinaria; la sua soluzione limpida, di color rosso granato, lasciata all'aria per pochi minuti s'intorbida, ossidandosi secondo l'equazione:

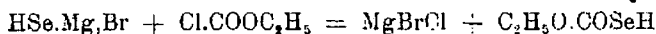
$$CH_3COSeNH_4 + O = CH_3COONH_4 + Se$$

Si ha così una miscela di selenoacetato di ammonio, selenio e acetato di ammonio; a caldo tale decomposizione si manifesta con tutta rapidità.

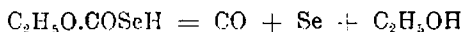
Trattando con i sali di alcuni metalli pesanti la soluzione acquosa del selenoacetato di ammonio, si ottengono dei precipitati, variamente colorati; ma il colore di essi, di solito bianco o giallo, lentamente a

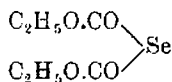
([1]) Questa Gazzetta, 56, 835 (1926). ([2]) Questa Gazzetta, 55, 713 (1925); 56, 839 (1926).

freddo, rapidamente a caldo, vira al nero e i composti che ne risultano non sono che i rispettivi seleniuri. Tale comportamento fa quindi riscontro a quello già osservato pei tioacetati; è noto infatti [3] che anche l'acido tioacetico, colle soluzioni di sali dei metalli pesanti, dà a freddo precipitati di colore diverso che, col calore, conducono ai rispettivi solfuri.

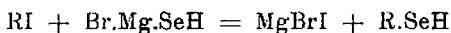
La poca stabilità dei selenoacidi, osservata nel caso dell'acido selenoacetico, è stata anche confermata nella reazione effettuata tra il magnesilselenidrato e il clorocarbonato di etile, allo scopo di ottenere l'acido monoetilselenocarbonico. Neanche questo acido è stabile e, seppure in un primo tempo si forma:

$$HSe.Mg.Br + Cl.COOC_2H_5 = MgBrCl + C_2H_5O.COSeH$$

esso si decompone per la maggior parte subito in ossido di carbonio, selenio e alcool etilico:

$$C_2H_5O.COSeH = CO + Se + C_2H_5OH$$

In piccola quantità invece si forma l'anidride corrispondente, per eliminazione di una molecola di idrogeno seleniato:

$$\begin{matrix} C_2H_5O.CO \\ C_2H_5O.CO \end{matrix} \Big> Se$$

analogamente quindi a quanto ho già osservato nella reazione tra clorocarbonato di etile e magnesilsolfidrato.

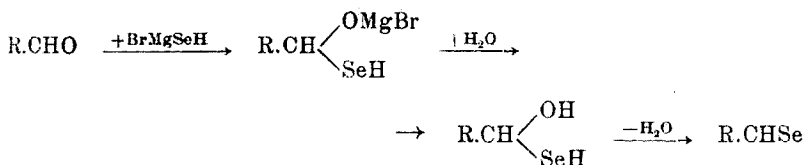
Con gli ioduri alcoolici la reazione si compie più facilmente e si arriva ai rispettivi selenomercaptani:

$$RI + Br.Mg.SeH = MgBrI + R.SeH$$

Ho osservato poi che anche le aldeidi reagiscono col magnesilselenidrato; la reazione si effettua con notevole difficoltà e con assai scarsi rendimenti, ma si svolge in modo analogo a quello già descritto col derivato magnesiaco dell'idrogeno solforato. Infatti, in un primo tempo

(3) *Tarugi*, questa Gazzetta. **25**, (I), 314 (1895); **27**, (I), 316 (1897).

si ha un derivato di una specie di glicol misto sullo stesso atomo di carbonio (alcool propriamente detto e selenoalcool) il quale, successivamente, elimina una molecola di acqua e conduce alla selenoaldeide. Si può perciò riassumere la reazione mediante il seguente schema:

$$R.CHO \xrightarrow{+BrMgSeH} R.CH\begin{cases} OMgBr \\ SeH \end{cases} \xrightarrow{+H_2O}$$

$$\rightarrow R.CH\begin{cases} OH \\ SeH \end{cases} \xrightarrow{-H_2O} R.CHSe$$

Rimane ancora quindi degna di nota la differenza di stabilità che si arriva a constatare tra i due gruppi ossidrilico e selenidrico, quando si trovino legati sullo stesso atomo di carbonio. Ho potuto in tal modo preparare le aldeidi selenoacetica e selenobenzoica, già ottenute, per via diversa, da L. Vanino ed A. Schinner [4]; altre esperienze sono in corso di studio.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione del cloruro di acetile sul magnesilselenidrato.

Preparato il magnesilselenidrato, partendo da gr. 2,4 di magnesio e gr. 11 di bromuro di etile, vi aggiunsi gr. 7,8 di cloruro di acetile distillato al momento e diluito con etere anidro; si formò una massa gelatinosa, aderente alle pareti del pallone. Riscaldai per quattro ore a b. m. e, dopo raffreddamento, decomposi con ghiaccio. Il magma verdognolo si disciolse completamente; ebbi così due strati: uno acquoso avente reazione acida; l'altro etereo, di color giallo cedrino, dotato di un odore penetrante e di potere particolarmente irritante sulla congiuntiva. Separato lo strato acquoso dall'etereo, notai che quest'ultimo, prima limpido, si andava intorbidendo sempre più, e che si depositava una polvere rossa, costituita, come potei posteriormente confermare, da selenio; attribuendo tale fatto alla decomposizione dell'acido seleno acetico formatosi per azione dell'ossigeno atmosferico, operando con la maggior rapidità possibile, esaurii in imbuto a rubinetto la soluzione eterea con ammoniaca distillata. Il liquido ammoniacale si colorò in rosso granato;

(4) J. prakt. Chem., 91, 116 (1915).

ma lasciato all'aria s'intorbidò rapidamente e si separò altro selenio. Tale decomposizione potè essere notevolmente rallentata, ma non del tutto eliminata, lasciando la soluzione nel vuoto, su acido solforico. Allorchè l'eccesso di ammoniaca fu eliminato, nel liquido rimasto, potei confermare coi comuni metodi di analisi la presenza di selenio, acido acetico, e sali di ammonio. Con il rimanente della soluzione cercai di preparare qualche sale di metalli pesanti; ma anche i precipitati formatisi, lentamente a freddo, rapidamente a caldo si decompongono e conducono ai rispettivi seleniuri, neri. Infatti ottenni:

con *acetato neutro di piombo* : precipitato bianco a freddo, nero a caldo
con *nitrato di argento* . . . : » » » »
con *nitrato di bismuto* . . . : precip. giallo canario a freddo, nero a caldo
con *cloruro ferrico* . . . . . : » rosso bruno a freddo, nero a caldo
con *solfato di rame*. . . . . : nulla a freddo, precipitato nero a caldo

Negativi sono invece stati i saggi eseguiti coi sali di cobalto, di nikel, di stagno e di zinco.

Azione del clorocarbonato di etile.

Al magnesilselenidrato ottenuto come nel caso precedente aggiunsi gr. 10,8 di etere etilico dell'acido clorocarbonico, distillato al momento e diluito con etere anidro. La reazione si svolse in modo assai vivo; si formò un precipitato di colore rosso caratteristico di selenio, e si ebbe sviluppo di gas che venne opportunamente raccolto.

Scaldai a b. m. per quattro ore e, dopo raffreddamento decomposi con ghiaccio.

Separato un residuo rosso insolubile in acqua e in etere e costituito da selenio, dopo avere neutralizzato con poche gocce di acido solforico diluito la parte acquosa, separai questa dallo strato etereo e la esaurii con altro etere. Dibattuti indi gli estratti eterei con poca soluzione acquosa concentrata di ammoniaca, allo scopo di fissare l'acido selenoetilcarbonico eventualmente formatosi, trattai la porzione eterea e il liquido ammoniacale nel seguente modo:

Soluzione ammoniacale. — Lasciata in essiccatore a vuoto, su acido solforico, diede un residuo scarso, giallastro, polverulento, facilmente solubile in acqua.

Acidificando nettamente questa soluzione con acido solforico diluito a freddo ed estraendo subito con etere, per eliminazione del solvente

in essiccatore a vuoto, su acido solforico e paraffina, ottenni pochi aghetti cristallini, incolori, a p. f. 122-123°. Data la minima quantità di prodotto, non potei eseguirvi alcuna determinazione; confermai tuttavia la presenza del selenio nei pochi cristallini ottenuti.

Parte eterea. — La porzione eterea, dopo il trattamento con ammoniaca, venne concentrata a b. m.; rimase in discreta quantità un olio giallastro, di odore nauseante, che distillai frazionatamente due volte. La maggior parte di distillato passa tra 125-127°; si presenta sotto forma di olio incoloro, di odore caratteristico, ributtante e persistente, e ha reazione neutra. Corrisponde all'anidride dell'acido monoetilselenocarbonico; infatti:

trov. °/₀: Se 35,04.

per $C_6H_{10}O_4Se$ calc. : 35,16.

Il peso molecolare, determinato crioscopicamente, usando come solvente l'acido acetico, diede:

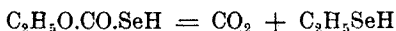
C	Δ	M
0,3274	0°,058	220,14
0,6360	0°,105	236,22

Media delle due determinazioni: M = 228,18; calc. M = 225,28.

Analisi del gas. — Come ho già ricordato, per azione dell'etere clorocarbonico sul magnesilselenidrato, si ha notevole sviluppo gassoso. Sul gas raccolto (600 cc. a 13° e 754 mm.) ricercai gli eventuali prodotti di decomposizione dell'acido etilselenocarbonico. Il gas non venne assorbito dall'idrato potassico al 40 °/₀, ciò che fece escludere la presenza di CO_2. Nettamente positive riuscirono invece le comuni reazioni dell'ossido di carbonio; ciò confermò che la decomposizione si era effettuata secondo l'equazione:

$$C_2H_5O.CO.SeH = CO + Se + C_2H_5OH.$$

e non secondo l'altra possibile:

$$C_2H_5O.CO.SeH = CO_2 + C_2H_5SeH$$

Anche la presenza dell'alcool venne confermata in modo assai netto nelle acque madri della reazione, coi comuni metodi di analisi.

Azione dell'ioduro di etile.

Preparato il magnesilselenidrato, prima di aggiungervi l'ioduro alcoolico, eliminai l'etere immergendo il pallone di reazione in b. m. ben caldo e aprendo temporaneamente l'imbuto a rubinetto. Sul magnesiaco secco versai la quantità stechiometrica di ioduro di etile puro e riscaldai a b. m. per sei ore. Dopo raffreddamento, decömposi con ghiaccio, trattai con acido solforico diluito fino a neutralizzazione ed esaurii il liquido con etere.

Gli estratti eterei, dopo concentrazione, lasciarono un residuo oleoso, giallastro, di odore ributtante, che venne sottoposto a distillazione frazionata, facendo uso anche di un deflammatore. La maggior parte del distillato, raccolta tra 52-55°, indicò ch'era etilselenomercaptano; oltre ad averne l'odore nauseante e persistente, dava le comuni altre reazioni note in letteratura.

Azione delle aldeidi.

A) *Azione dell'aldeide acetica.* — Impiegai gr. 4,4 di aldeide acetica distillata al momento. Si ha una viva reazione con sviluppo di calore e si forma un intorbidamento bianco; si riscalda a b. m. per quattro ore e, dopo raffreddamento, si tratta con ghiaccio e si aggiunge acido solforico diluito fino a neutralizzazione. Si separa la parte eterea dalla acquosa e si esaurisce questa con altro etere.

Dall'estratto etereo, dopo concentrazione, ebbi un olio giallo rossastro di odore piccante, sgradevole, decompouibile per riscaldamento, pure a pressione ridotta, con separazione di selenio rosso. Dopo averlo lasciato parecchi giorni in essiccatore a vuoto, su acido solforico e paraffina, eseguii sul prodotto incristallizzabile, una determinazione di selenio e ottenni il seguente risultato:

trov. %: Se 73,32.
per C_4H_4Se calc. : 73,85.

Dato il risultato poco soddisfacente di tale determinazione, cercai di trasformare la selenoacetaldeide ottenuta nell'altra modificazione solida, trovata da Vanino [5]. A tale scopo la sostanza, sciolta in alcool assoluto, venne saturata con acido cloridrico gassoso per circa due ore e indi il liquido venne evaporato in essiccatore a vuoto, su acido solforico e ossido di calcio. Ottenni in tal modo dei cristallini incolori,

[5] Loc. cit., 122.

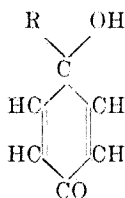
aventi un punto di fusione di 136°; la selenoacetaldeide ottenuta da Vanino fonde a 139°.

B) *Azione dell'aldeide benzoica.* — Preparato il magnesilselenidrato vi aggiunsi gr. 10,6 di aldeide benzoica, distillata di recente e diluita con etere anidro e riscaldai per 10 ore a b. m. Dopo raffreddamento, fatta la decomposizione con ghiaccio, per trattamento analogo al precedente, ottenni un piccolo residuo insolubile in acqua e in etere. Gli estratti eterei invece diedero per concentrazione la maggior parte dell'aldeide benzoica impiegata e rimasta inalterata. La parte insolubile in acqua e in etere, e difficilmente solubile anche in alcool, venne sciolta invece in benzolo bollente. Per raffreddamento ottenni dei piccoli cristallini aghiformi, a punto di fusione 203-205°, corrispondenti quindi alla selenobenzaldeide.

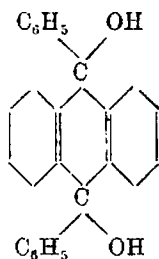
Pavia. — Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università. Luglio 1928.

MINGOIA Quintino. — Reazioni tra fenantrenchinone e magnesilpirroli.

Tra le varie classi di prodotti capaci di reagire con le comuni combinazioni organomagnesiache, i chinoni hanno un interesse speciale per alcune caratteristiche anomalie che detti corpi presentano. Infatti, mentre i dichetoni reagiscono generalmente con entrambi i due gruppi carbonilici e conducono ai glicoli corrispondenti [1], nel caso dei chinoni invece si osserva che il benzochinone ordinario non reagisce affatto coi composti organomagnesiaci e che i chinoni sostituiti, come il tolilchinone e il p.xilochinone reagiscono con un solo gruppo carbonilico [2], per dare dei chinoli corrispondenti alla formola generale:

```
    R   OH
     \ /
      C
    /   \
 HC       CH
  ||      ||
 HC       CH
    \   /
     CO
```

[1] *Wedekind* e *Miller*, Ber., **44**, 3285 (1911). [2] *Bamberger* e *Blaugey*, Ber., **36**, 1625 (1903).

Sostituendo agli alchilbenzochinoni, chinoni derivanti da idrocarburi polinucleari, si rientra nella regola generale, si formano cioè i glicoli corrispondenti; così, ad es., per azione del magnesilbenzolo sull'antrachinone, Haller e Guyot [3] ottennero il 9-10 difenilantranolo:

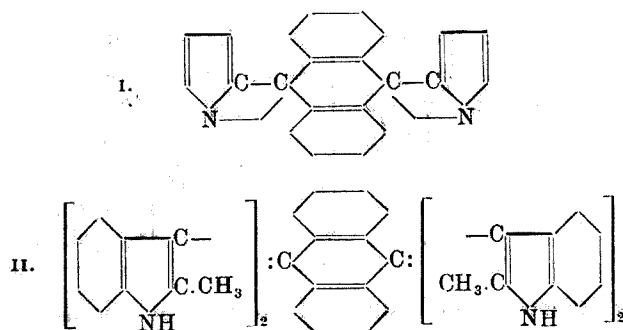
C_6H_5 OH
C
C
C_6H_5 OH

prodotto particolarmente interessante per la sua grande reattività, paragonabile a quella del trifenilcarbinolo.

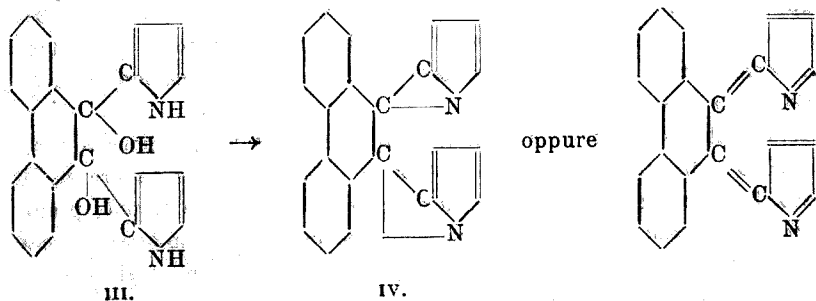
Comportamento analogo a quello dell'antrachinone presentano anche altri chinoni; ricordo, tra i tanti, l'acenaftenchinone, studiato da Calderaro [4], il fenantrenchinone sperimentato da Werner e Grob [5], il retenchinone da Heiduschka e H. Grimma [6], il canfochinone da O. Forsher [7], e il naftochinone, studiato solo qualche anno addietro da Franssen [8].

Data l'importanza del 9-10 difenilantranolo, io avevo tentato di preparare dei prodotti similari i quali, al posto del radicale fenilico, contenessero quello del pirrolo e dell'indolo; e tali sostanze avrebbero potuto servire di base per ottenere altri prodotti di condensazione tra due nuclei tanto importanti, anche nel campo delle materie coloranti, l'antracene da una parte e il pirrolo o l'indolo dall'altra. Come però ho mostrato in una Nota precedente [9], facendo agire l'antrachinone sul magnesilpirrolo e sul magnesilmetilchetolo si ottengono in definitiva non gli alcooli γ-tetrasostituiti, bensì rispettivamente il 9-10 dipirrolendiidroantracene (formula I) e il 9-10 tetra α-metilindildiidroantracene (formula II):

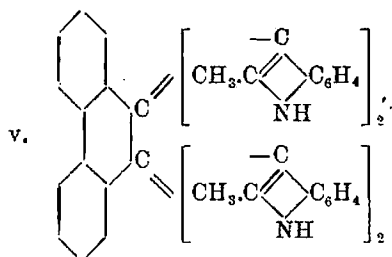
[3] Bull. Soc. Chim. (3), 31, 795 (1904). [4] Questa Gazzetta, **43**, 632 (1913). [5] Ber., **37**, 2892 (1904). [6] Chem. Zentr., I, 727 (1912). [7] Proc. Chem. Soc., **20**, 207 (1904). [8] Bull. Soc. Chim., (4), 37, 902 (1925). [9] Questa Gazzetta, **56**, 446 (1926).

I.

II.

Continuando lo studio del comportamento di altri chinoni col magnesilpirrolo e coi magnesilindoli, ho constatato che anche il fenantrenchinone reagisce in modo del tutto analogo a quello dell'antrachinone. Cosicchè, mentre — come ho già sopra ricordato — con le comuni combinazioni organomagnesiache il fenantrenchinone conduce a derivati 9-10 diossidrilati, nel caso invece del magnesilpirrolo, il previsto dipirrilfenantrolo (formula III) non costituisce che un prodotto intermedio dal quale subito, in seguito ad eliminazione di due molecole di acqua mediante gli ossidrili alcoolici terziari e gli idrogeni immidici, si passa al composto pirrolenico γ-sostituito, il dipirrolendiidrofenantrene (formula IV):

III. → IV. oppure

Anche col magnesilmetilchetolo, nelle stesse condizioni di esperienza, il fenantrenchinone reagisce come l'isomero antrachinone, con un meccanismo perciò analogo a quello da me descritto per la preparazione dei rosoindoli ([10]) e con formazione quindi del 9-10 tetra α-metilindildiidrofenantrene (formula V):

([10]) Questa Gazzetta, 56, 772 (1926).

$$\text{V.}\quad C_{14}H_8 \left\{ \begin{array}{l} =C\left[\begin{array}{c} -C \\ CH_3.C\langle \rangle C_6H_4 \\ NH \end{array} \right]_2 \\ =C\left[\begin{array}{c} -C \\ CH_3.C\langle \rangle C_6H_4 \\ NH \end{array} \right]_2 \end{array} \right.$$

A dimostrazione delle costituzioni assegnate si sono usati gli stessi criteri seguiti per gli isomeri derivati dall'antracene e cioè conferma degli idrogeni immidici, ricerca degli ossidrili alcoolici terziari, azione dei mezzi acilizzanti (anidride acetica e cloruro di benzoile).

PARTE SPERIMENTALE.

I. — 9-10 Dipirrolendiidrofenantrene.

Preparai dapprima il magnesilpirrolo in soluzione eterea, secondo il metodo B. Oddo ([11]), impiegando gr. 1,2 di magnesio, gr. 5,5 di bromuro di etile e gr. 3,4 di pirrolo. Riscaldai a b. m. finchè non si sviluppò più etano; indi, dopo aver lasciato raffreddare in corrente d'idrogeno, versai gr. 5,2 di fenantrenchinone ben polverizzato in un'allunga di vetro, precedentemente interposta tra il pallone di reazione e il refrigerante ascendente.

Riscaldando a b. m. il fenantrenchinone si scioglie a poco a poco, in virtù della pioggia di etere che in tal modo viene a cadere su di esso. Per favorire ancor più la dissoluzione del chinone si può, preparato il magnesilpirrolo, eliminare l'etere sospendendo temporaneamente la corrente di acqua fredda nel refrigerante ascendente e sostituire l'etere evaporatosi con benzolo anidro, ove il fenantrenchinone è più solubile che non nell'etere. Nell'un caso o nell'altro, si osserva che la soluzione del fenantrenchinone, giunta a contatto col magnesiaco, reagisce colorando l'etere in verde cupo; man mano che si riscalda, si deposita sulle pareti del pallone un magma solido, nero.

Dopo 20 ore di riscaldamento, lasciai raffreddare e indi trattai con ghiaccio e poi con acido solforico diluito sino a neutralizzazione: la

([11]) Questa Gazzetta, 39, (I), 654 (1909).

parte solida si disciolse quasi completamente ed il liquido assunse una colorazione verde intensissima. Lo scarso residuo insolubile, di colore giallo aranciato, dimostrò essere costituito da fenantrenchinone inalterato. Separai indi lo strato etereo dall'acquoso ed esaurii quest'ultimo con altro etere. Per concentrazione della parte eterea ottenni un residuo denso, nero, di aspetto resinoso con odore di pirrolo e che sottoposi a distillazione in corrente di vapore.

Eliminate così le piccole quantità di pirrolo che non aveva reagito, purificai la porzione non volatile prima per precipitazione dall'etere acetico con etere di petrolio.

Il residuo ottenuto è solubilissimo a freddo in etere acetico, alcool, e acetone, solubile completamente a caldo in benzolo, ma anche da quest'ultimo solvente come dai precedenti cristallizza con molta difficoltà: riesce quindi più opportuno precipitare il prodotto dalla soluzione benzenica mediante aggiunta di benzina o etere di petrolio o ligroina, nei quali solventi il composto non è solubile. Si ottiene così una sostanza pulverulenta, di colore verde cupo a p. f. 190°.

Corrisponde al dipirrolendiidrofenantrene come risulta dai seguenti numeri:

		C	H	N
	trov. %:	86,06;	4,78;	8,90.
per $C_{22}H_{14}N_2$	calc. :	86,24;	4,60;	9,15.

La determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico, usando come solvente il benzolo, diede:

C	Δ	M
0,2508	0°,044	285,00
1,2389	0°,210	294,97
1,4718	0°,242	304,09

Media delle determinazioni: M = 294,52; per $C_{22}H_{14}N_2$ calcolato: M = 306,12.

A conferma della costituzione assegnata al dipirrolendiidrofenantrene stanno i seguenti fatti:

1) Aggiungendo a una soluzione idroalcoolica del prodotto nitrato d'argento e ammoniaca non si ottiene alcun precipitato;

2) il prodotto, messo a bollire per quattro ore con un eccesso di anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso, rimane inalterato; ed al composto di partenza si arriva anche per trattamento della sostanza in soluzione piridica, con cloruro di benzoile;

3) i saggi vari eseguiti per stabilire la presenza di ossidrili alcoolici terziari (reazione Denigés, eterificazione con alcool e acido cloridrico) hanno dato esito negativo.

II. — 9-10-tetra-α-metilindildiidrofenantrene.

Preparai anzitutto il magnesilmetilchetolo impiegando gr. 1,2 di magnesio, gr. 5,5 di bromuro di etile e gr. 6,5 di α-metilindolo. Posti indi nell'allunga gr. 2,6 di fenantrenchinone riscaldai a b. m. per 24 ore; dopo raffreddamento decomposi con ghiaccio il prodotto di reazione che si presentava sotto forma di una massa solida, di aspetto resinoso, colorata in rosso-bruno e aderente al fondo del pallone.

Dopo aver neutralizzato con acido solforico diluito la parte acquosa avente detta reazione alcalina, separai questa dallo strato etereo e da un piccolo residuo insolubile costituito, come potei confermare agevolmente, da fenantrenchinone inalterato. Esaurita con altro etere la parte acquosa, per concentrazione dell'etere, ottenni un residuo pecioso, di color viola intenso, e che sottoposi a distillazione in corrente di vapore. Nel distillato passò un po' di metilindolo inalterato; nulla si separò invece dalle acque non distillate e filtrate a caldo.

Il residuo della distillazione, solubilissimo in alcuni solventi, come alcool etilico, benzolo, etere acetico, toluolo e insolubile in altri come benzina, etere di petrolio, venne purificato prima per precipitazione dall'etere acetico con etere di petrolio e poi cristallizzato dalla benzina con piccole quantità di benzolo.

Il prodotto si presenta sotto forma di polvere microcristallina, di color violaceo cupo a p. f. 154°. Corrisponde al tetra-α-metilindil-diidrofenantrene, come risulta dalle seguenti determinazioni:

trov. %: C 86,05; H 5,97; N 7,93.

per $C_{50}H_{40}N_4$ calc. : 86,16; 5,79; 8,04.

Il peso molecolare determinato crioscopicamente in benzolo diede:

C	Δ	M
0,5224	0°,030	679,12
0,9401	0°,055	666,61

Media delle due determinazioni: M = 672,87; per $C_{50}H_{40}N_4$ calcolato M = 696,35.

Il composto è insolubile nei carbonati e negli idrati alcalini, a freddo ed a caldo, e negli acidi minerali diluiti; si scioglie solo in

acido solforico concentrato, con colorazione violetta. Trattato in soluzione idroalcoolica, con poche gocce di soluzione di nitrato d'argento e una goccia d'ammoniaca, fornisce un precipitato grigio, che è il derivato argentico all'idrogeno immidico, solubile in eccesso d'ammoniaca.

Acetilderivato. — Lo si ottiene facendo bollire per circa quattro ore il prodotto con un eccesso di anidride acetica, in presenza di un pezzetto di acetato sodico fuso. Dopo aver poi decomposto l'eccesso di anidride con acqua, si ha una massa resinosa bruna, facilmente solubile in alcool e negli altri solventi, insolubile in acqua. Cristallizzata dall'alcool acquoso fonde a 170°. La determinazione del numero di acetile diede i seguenti risultati corrispondenti a un tetracetilderivato:

trov. %: $(CH_3.CO—)$ 19,25.

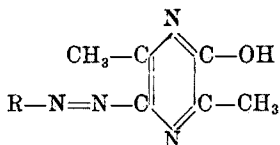
per $C_{58}H_{48}N_4O_4$ (tetracetile) calc. : 19,44.

Pavia. — Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università. Luglio 1928.

GASTALDI G. e PRINCIVALLE E. — Azione dei sali di diazonio sopra la 2,5-dimetil-6-ossipirazina. - Nota III.

Riferiamo in questa nota sopra l'azione dei cloruri di fenil, p-tolil, o-tolil-diazonio, sulla 2,5-dimetil-6-ossipirazina, riservandoci di estendere le ricerche agli N-alchil derivati della 2,5-dimetil-6-ossipirazina, impiegando anche sali di diazonio con sostituenti negativi nel nucleo.

Il comportamento della 2,5-dimetil-6-ossipirazina verso i sali di diazonio sopra menzionati, può considerarsi normale, nel senso che si originano gli azocomposti corrispondenti, sostanze gialle, stabili, che hanno certamente la costituzione.

```
               N
          //       \\
CH3—C               C—OH
          |         ||
R—N=N—C             C—CH3
          \\       /
               N
```

Essi dimostrano un carattere acido più accentuato delle corrispondenti ossipirazine; infatti dànno dei sali ben cristallizzati e stabili.

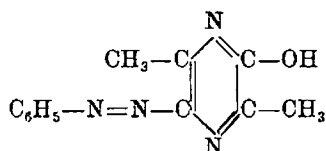
La facilità con la quale la 2,5-dimetil-6-ossipirazina si copula coi sali di diazonio, sta ad indicare che essa reagisce facilmente nella forma lattimica; non è quindi da escludersi che anche nella reazione cogli alogeno-alchili essa dia origine in un primo tempo ad o-eteri, che in seguito si traspongono negli N-derivati [1].

Da ricerche preliminari, risulta che il prodotto della copulazione della 2,5-dimetil-6-ossipirazina con il cloruro di p-nitro-fenil-diazonio, non ha i caratteri degli azocomposti. Ci riserviamo perciò di completare queste ricerche che interessano anche il meccanismo della reazione dei sali di diazonio coi composti contenenti l'aggruppamento —C(OH) = N— delle forme lattimiche.

PARTE SPERIMENTALE.

La 2-5-dimetil-6-ossipirazina, l'abbiamo preparata secondo le indicazioni già date [2].

3 fenil-azo-2,5-dimetil-6-ossipirazina.

```
                  N
       CH3—C//  \\C—OH
            |    |
C6H5—N=N—C\\  //C—CH3
                  N
```

La copulazione della 2,5-dimetil-6-ossipirazina con cloruro di fenil-diazonio, venne eseguita in ambiente alcalino; in dette condizioni si ottiene direttamente il derivato sodico che, raccolto e sciolto in acqua, si decompone con acido cloridrico e, dopo essiccazione all'aria, si cristallizza dall'alcool. Si presenta in esili aghi giallo-aranciati, fusibili a 208^0 con decomposizione. Il rendimento è buono.

trov. $^0/_0$: N 24,35.

per $C_{12}H_{12}ON_4$ calc. : 24,6.

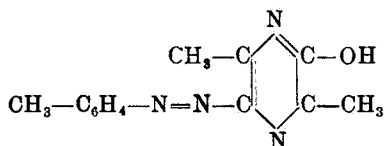
Sale sodico $C_{12}H_{11}ON_4Na$. — Si ottiene assai facilmente riscaldando il composto con un eccesso di idrossido di sodio sino a solu-

[1] Questa Gazzetta, 58, 412 (1928). [2] Questa Gazzetta, 51, 245 (1921).

zione; per raffreddamento si separa il sale cristallizzato in aghetti giallo-aranciati.

trov. %: Na 9,05.
per $C_{12}H_{11}ON_4Na$ calc. : 9,2.

3-p-tolil-azo-2,5-dimetil-6-ossipirazina.

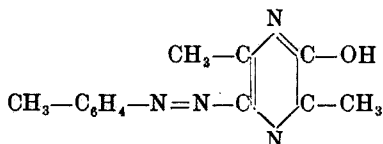
```
                              N
                   CH3—C//  \\C—OH
                       |     |
CH3—C6H4—N=N—C\    /C—CH3
                              N
```

Questo composto si ottiene con rendimento pressochè quantitativo e sottoforma del derivato sodico, copulando la 2,5-dimetil-6-ossipirazina con cloruro di p tolil-diazonio. Il sale si scioglie in acqua e si decompone con acido cloridrico diluito. Il prodotto così ottenuto, dopo essiccazione all'aria, si cristallizza dall'alcool. Si presenta in aghetti giallo-aranciati fusibili a 242° con decomposizione.

trov. %: N 23,
per $C_{13}H_{14}ON_4$ calc. : 23,1.

Sale sodico $C_{13}H_{13}ON_4Na$. — Si riscalda il composto con un eccesso di idrossido di sodio, sino a soluzione. Per raffreddamento si separa il sale sodico allo stato puro, cristallizzato in aghetti giallo-aranciati.

trov. %: Na 8,40.
per $C_{13}H_{13}ON_4Na$ calc. : 8,71.

3-o-tolil-azo 2,5-dimetil-6-ossipirazina.

```
                              N
                   CH3—C//  \\C—OH
                       |     |
CH3—C6H4—N=N—C\    /C—CH3
                              N
```

Si ottiene decomponendo con acido cloridrico il sale sodico che risulta copulando in ambiente alcalino la 2,5-dimetil-6-ossipirazina col cloruro di o-tolil-diazonio. Cristallizzato dall'alcool, si presenta in aghetti giallo-aranciati fusibili a 221° con decomposizione.

trov. %: N 22,95.
per $C_{13}H_{14}ON_4$ calc. : 23,1.

Sale sodico $C_{13}H_{13}ON_4Na$. — Si riscalda il composto sino a soluzione con idrossido di sodio in eccesso. Per raffreddamento si separa il sale cristallizzato in aghetti giallo-aranciati.

trov. %: Na 8,45.
per $C_{13}H_{13}ON_4Na$ calc. : 8,71.

Sassari. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1928.

QUILICO A. — Sugli allumi di basi organiche. - I. Allume di metilammina.

L'isomorfismo tra i composti dei metalli del gruppo del potassio e quelli dell'ammonio, prevedibile per la grande vicinanza dei diametri atomici di questi elementi con quello che si assegna al radicale ammonico ($K^+ = 2,66$, $NH_4^+ = 2,86$ Å) è dimostrato da una serie numerosa di esempi ben conosciuti. È interessante il vedere in queste serie isomorfe, l'effetto prodotto dalla sostituzione degli atomi d'idrogeno del gruppo ammonico con radicali organici. Si osserva in generale la cessazione completa dell'isomorfismo, e talvolta addirittura un cambiamento nel sistema cristallino. Ciò risulta evidente, confrontando ad es. il cloruro di ammonio con i cloridrati delle ammine ([1]): il cloruro di metilammonio è tetragonale, quello di etilammonio monoclino, ecc. Lo stesso fenomeno si verifica per i cloroplatinati, che solo eccezionalmente sono monometrici, qualche volta trigonali e frequentemente rombici e monoclini ([2]).

È noto tuttavia un importante gruppo isomorfo, quello degli allumi, in cui l'isomorfismo si conserva anche con l'introduzione di radicali molto pesanti. Sono infatti descritti nella letteratura numerosi allumi di basi organiche, anche molto complesse, che si possono ottenere con maggiore o minore difficoltà. Ricorderemo gli allumi di metilammina, etilammina, trimetilammina, propilammina, amilammina, colina ([3]), piridina, piperidina ([4]), coniina, e persino di tribenzilammina ([5]), nel quale il

([1]) Vedi *Groth*, Chem. Krist., I, 168 e seg. ([2]) Loc. cit., I, 466 e seg. ([3]) Loc. cit., 2, 554 e seg. ([4]) *K. Spangenberg*, Fortschr. Mineral. Kristallogr. Petrogr., II, 344 (1927). ([5]) *Panebianco*, questa Gazzetta, 8, 359 (1878).

gruppo ammonico, è sostituito dal radicale $C_{21}H_{24}N$ di peso molecolare 290. L'enorme differenza che necessariamente si verifica nelle dimensioni molecolari di queste basi rispetto al gruppo ammonico, appare a prima vista in stridente contrasto con quanto si osserva ordinariamente nell'isomorfismo tra sali inorganici più semplici, dove, differenze non grandi nei diametri atomici dei sostituenti sono sufficienti ad annullarlo, sebbene la grandezza molecolare elevata ed il ragguardevole numero di molecole d'acqua esistenti negli allumi, possa permettere la coesistenza in soluzioni solide di gruppi isomorfi di dimensioni variabili entro limiti molto più ampi.

Un utile contributo può essere in questo caso portato dai metodi rontgenografici che, mediante la determinazione delle dimensioni reticolari dei composti esaminati, permettono di stabilire quantitativamente gli effetti della sostituzione dei gruppi atomici isomorfi.

Sugli allumi inorganici, nonostante la loro complessità, abbiamo oggi una letteratura abbastanza copiosa. Dopo le prime misure di fotogrammi di Laue dell'allume potassico che risalgono al 1914 (6), seguirono gli studi di L. Vegard e H. Schjelderup (7) sugli allumi di K e Al, K e Cr, NH_4 e Al, NH_4 e Fe, sulla scorta dei quali questi autori determinarono le costanti reticolari, e proposero una struttura molto complicata e improbabile. P. Niggli (8), basandosi sui dati sperimentali di Vegard, assegnò gli allumi al gruppo spaziale Th_2. Gli allumi di potassio e ammonio furono riesaminati nel 1923 da R. W. G. Wickoff (9), che eseguì fotogrammi di Laue e misure spettrometriche, in base alle quali ritenne doverli assegnare al gruppo Th_6. La cella elementare contiene quattro molecole $M' M'''(SO_4)_2.12H_2O$, ed in essa sono stabilite le coordinate degli atomi M', M''' e S. Per l'allume d'ammonio è dato uno schema del gruppo ammonico poco verosimile, ritenendo gli atomi di idrogeno allineati sullo stesso asse ternario ai due lati dell'atomo di azoto. La disposizione data dagli atomi M', M''' e S non rende ragione della mancanza degli assi di simmetria quaternaria, che è particolarmente evidente nei fotogrammi di Laue eseguiti secondo 100. Recentemente J. Cork (10), eseguì accurate misure d'intensità per le facce 111, 110 e 100 di numerosi allumi, confermando con cristalli rotanti l'assegnazione ai gruppi spaziali. Le costanti reticolari trovate sono superiori a quelle date da Vegard. In un recentissimo lavoro di Vegard (11),

(6) *T. Terada*, Proc. Math. Phys. Soc. Tokio, 7, 290 (1914). (7) Ann. Physik. 54, 146 (1917). (8) Phys. Zeitsch., 19, 225 (1918). (9) Z. Krist., 57, 595 (1923). (10) Phil. Mag., p. 688 (1927); Physical Rev., 31, 160 (1928). (11) *L. Vegard* e *E., Esp*, Ann. Physik., 85, 1152 (1928).

sono esaminati col metodo delle polveri i quattro allumi inorganici sopracitati e determinate le costanti reticolari; è data l'espressione analitica molto complessa dal fattore di struttura e la probabile disposizione delle molecole d'acqua.

Non si ha invece nessun dato rontgenografico sugli allumi di basi organiche, la cui conoscenza avrebbe, per le ragioni suesposte un notevole interesse. In questo lavoro riferisco i risultati ottenuti con i metodi di Laue e di Debye-Scherrer per l'allume di metilammina, che è il più semplice e il più facile da preparare, riservandomi di esaminare in seguito gli allumi di basi più complesse.

Dirò sin d'ora che il notevole aumento nelle dimensioni reticolari (da 12,16 Å a 12,44 Å) che si verifica nell'allume d'ammonio con l'introduzione di un solo gruppo metilico, lascia dubbiosi sulla possibilità di esistenza di alcuni allumi descritti nella vecchia letteratura.

L'esame col metodo di Laue dell'allume di metilammonio, dimostra l'identità di struttura con quello di ammonio, ciò che è confermato dai fotogrammi delle polveri, che mostrano soltanto un riavvicinamento delle linee e variazioni non molto sensibili d'intensità nelle linee corrispondenti.

L'allume di metilammonio ha la cella più grande di tutti gli allumi finora esaminati con i raggi X; si ha infatti:

$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	a = 11,93	(Vegard) [7]	12,08	(Vegard) [11]	12,14	(Cork) [10]
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	12,08	»	12,08	»	12,14	»
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	12,00	»	12,11	»	12,18	»
$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	12,14	»	12,165	»	—	»
$RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—		—		12,20	»
$TlAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—		—		12,21	»
$CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—		—		12,31	»

Allume di ammonio.

Fu esaminato come termine di confronto. Il fotogramma di Laue secondo 100, mette chiaramente in evidenza la mancanza degli assi quaternari; particolarmente notevole è l'assenza delle facce 061 e 081, mentre sono ben visibili le 601 e 801. Furono eseguiti i fotogrammi delle polveri usando un tubo Philips ad elettroni ad anticatodo intercambiabile, con una esposizione di due ore.

La Tabella 1 dà i risultati ottenuti con anticatodo di cromo, la seconda con anticatodo di ferro; non avendo applicata la correzione do-

vuta allo spessore del preparato fu assunto come costante reticolare il valore limite.

Tab. 1. – **Allume di ammonio. $NH_4Al(SO_4)_2 . 12H_2O$ Cr/antic.**

N.	θ/2	I	Sen θ/2	K	d	hkl	a
1	11,10	d	0,1924		5,940	200	11,88
2	12,40	md	0,2147		5,325	201	11,92
3	13,60	d	0,2350		4 862	211	11,92
4	15,00	d	0,2589	β	4,416	300 221 β	—
5	15,65	mf	0,2697		4,240	202	12,00
6	16,60	md	0,2858		4,000	300	12,00
7	18,40	d	0,3156		3,621	311	12,01
8	18,80	d	0,3223	β	3,547	321 β	—
9	20,75	ff	0,3542		3,225	321	12,07
10	22,20	md	0,3778		3,024	400	12,09
11	22,90	md	0,3890		2.941	401	12,11
12	23,65	d	0,4008		2,850	411	12,10
13	24,25	m	0,4108		2,781	331	12,12
14	24,95	md	0,4216		2,710	402	12.13
15	25,65	d	0,4328		2.640	412	12,10
16	26,25	d	0 4421		2.853	332	12,12
17	27,50	dd	0,4615		2,475	422	12,13
18	28,90	d	0,4830		2.366	501 431	12.07
19	29,35	d	0,4900		2,331	511 333	12,12
20	30,50	md	0,5075		2,250	502	12,12
21	31,10	md	0,5162		2,213	512	12,13
22	32,80	m	0,5418		2,110	441 522	12,13
23	33,85	md	0,5570		2,051	531	12,14
24	34,40	d	0,5648		2.022	600 442	12,14
25	35,00	md	0,5735		1,993	601	12,13
26	35,50	m	0,5804		1,969	611 532	12,14
27	36,50	f	0,5948		1,920	602	12,14
28	37,70	m	0,6118		1,869	541	12,12
29	38,20	m	0,6183		1,846	533	12,12
30	39,20	d	0,6318		1,809	603 542	12,14
31	39,70	d	0.6386		1,789	631	12.14
32	42,20	m	0,6719		1,701	711 551	12,15
33	43,90	d	0,6932		1,649	633	12,13
34	44,70	m	0.7039		1,624	642	12,15
35	45,20	m	0,7095		1,610	722 544	12,16
36	46,00	md	0,7190		1,589	703	12,12
37	47,50	m	0,7375		1,550	605 643	12,12
38	49.40	d	0,7595		1.505	652 801 740	12,14
39	50,60	md	0,7721		1,480	733	12,12
40	52,40	m	0,7924		1,445	653 ?	12,09
41	54,20	md	0,8110		1,407	750 831 734	12,13
42	54,60	m	0,8150		1,402	751	12,15
43	56,60	md	0,8300		1,370	752	12,12
44	57,40	m	0.8425		1,356	804	12.14
45	62,80	md	0,8890		1,285	805 922	12,14

TAB. 2. - **Allume di ammonio $NH_4Al(SO_4)_2$ $12H_2O$ Fe antic.**

N.	θ/2	I	Sen θ/2	K	d	hkl	a
1	9,5	d	0,1650		5,855	200	11,71
2	10,6	m	0.1840		5,253	201	11,75
3	12,1	d	0 2097	β	4,610	202 β	—
4	13,4	mf	0,2317		4,173	202	11,81
5	14,2	mf	0 2452		3,942	300 221	11,83
6	15,0	m	0,2589		3,735	301	11,81
7	15,6	d	0,2671		3,620	311	12,00
8	17,6	ff	0,3028		3,199	321	11,95
9	18,9	mf	0,3238		2,988	400	11,95
10	20,1	d	0,3437		2,813	411 303	11,95
11	20.6	md	0,3516		2,750	331	11,98
12	21,2	md	0,3615		2,675	402	11,96
13	22,2	md	0,3778		2,560	332	12,01
14	23,2	d	0,3940		2 454	422	12,03
15	24,2	md	0,4100		2,359	431 501	12,04
16	25,6	m	0,4320		2,238	432 502	12,06
17	26,2	md	0,4415		2,190	512	12,00
18	27,5	d	0,4620		2,091	522 441	12,02
19	29,2	m	0,4877		2.983	601	12,06
20	30,4	f	0,5060		1,911	602	12,10
21	31,3	d	0,5194		1,861	541	12,08
22	32,5	m	0,5375		1,800	603 542	12,09
23	34,8	m	0,5705		1,695	711 551	12,11
24	36,7	mf	0,5975		1,619	642	12,12
25	37,1	mf	0,6030		1,604	722 544	12,12
26	37,5	md	0 6085		1,588	703	12,11
27	40 0	d	0.6428		1,503	652 740 801	12,13
28	41,0	md	0,6560		1,474	802 644	12,15
29	43.0	m	0 6820		1,417	803 661	12.12
30	45,4	mf	0,7120		1.357	804	12,14
31	47,1	m	0,7335		1.317	824 902	12,15
32	48,6	mf	0,7500		1,289	805 922	12,16
33	50,0	d	0,7663		1,262	825	12,18
34	50,6	d	0,7720		1,251	923 736	12,15
35	52,4	m	0,7920		1,221	933 755 656	12,15
36	54,0	ff	0,8090		1,195	1002 826	12,18
37	56,0	mf	0,8290		1,166	1003 836	12,18
38	59,0	d	0 8570		1,128	1004 846	12,16
39	61.0	mf	0,8743		1,106	1100 766	12,18
40	62,0	md	0,8830		1,096	1111 757	12,17
41	62,5	m	0,8870		1,091	856 1005 1102 1034	12,20
42	64,0	m	0.8990		1,076	916 880	12.18
43	65,8	m	0,9120		1,060	1044 828	12,18

Gli indici assegnati alle singole facce sono in perfetto accordo con quelli dati da Vegard, mentre la costante reticolare a = 12,14 per il fotogramma al Cr, a = 12,18 per quello al Fe è leggermente superiore al valore assegnato da questo autore; ricordiamo che Cork dà a = 12,18 Å.

Assumendo per a il valore medio di 12,16 Å, si calcola la densità:

$$d = \frac{1,66 \times 4 \times 453,45}{12,16^3} = 1,674$$

mentre la densità sperimentale è, secondo Soret ([12]) 1,630.

Allume di metilammonio.

Si prepara facilmente mescolando soluzioni concentrate dei solfati di alluminio e di metilammina nei rapporti teorici. Per raffreddamento si ottiene in grossi ottaedri, talvolta in combinazione col cubo. Fu ricristallizzato ripetutamente dall'acqua, allo scopo di eliminare le piccole quantità di allume di ammonio eventualmente presente in soluzione solida, e fu

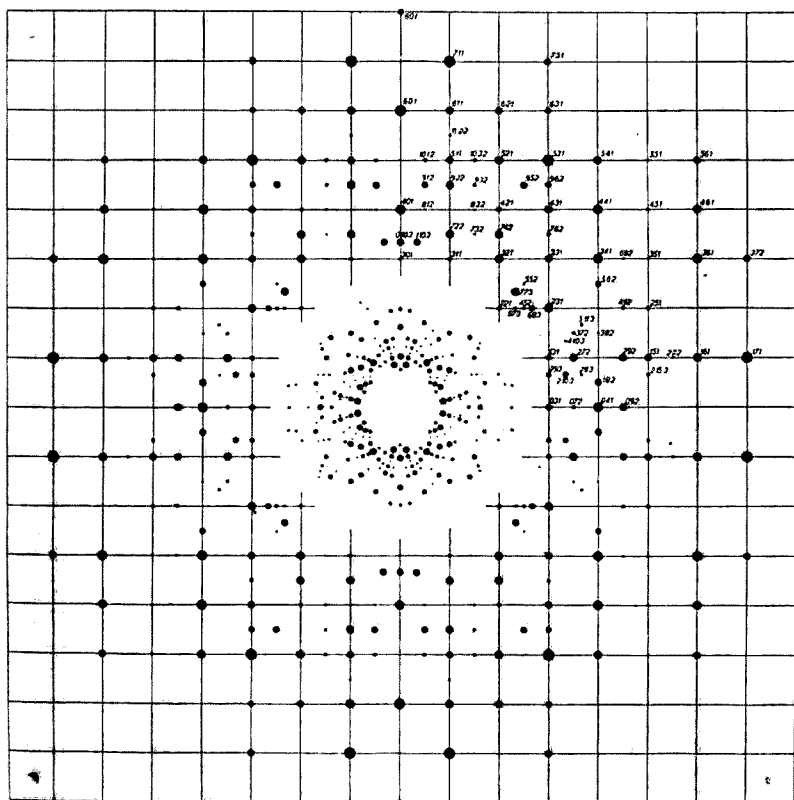



Fig. 1.

([12]) Z. Krist., 11, 198 (1886).

analizzato liberando con NaOH la metilammina, trasformando questa in cloroplatinato del quale fu controllata al microscopio la purezza. Analisi:

trov. %: I. Pt 41,39; II. 41,37;

per $(CH_3NH_3)_2PtCl_6$ calc. : 41,35.

Il fotogramma di Laue secondo 100 non è distinguibile da quello dell'allume di ammonio, e rivela pure la mancanca degli assi quaternari. La fig. 1 dà la proiezione gnomonica del fotogramma; al centro è schematizzato in scala minore del vero il fotogramma originale.

Il fotogramma delle polveri (Cr antic. esposizione di due ore) è molto complesso ed i risultati della lettura e del calcolo sono raccolt nella Tabella 3:

TAB. 3. – **Allume di metilammonio $CH_3NH_3Al(SO_4)_2.12H_2O$ Cr/antic.**

N.	θ/2	I	Sen θ/2	K	d	hkl	a
1	10,80	d	0,1873		6,100	200	12,20
2	12,10	md	0,2098		5,448	201	12,19
3	13,25	d	0,2292		4,983	211	12,21
4	14,40	dd	0.2487	β	4,600	202 β	—
5	15 25	mf	0,2630		4,345	202	12,29
6	16.20	md	0,2790		4,096	300 221	12,29
7	17,90	md	0,3072		3,720	311	12.34
8	20,25	f	0,3460		3,304	321	12,37
9	21 70	md	0,3699		3,090	400	12,36
10	22 45	mf	0.3818		2.993	401	12.35
11	23,70	m	0.4020		2,841	331	12.39
12	24,40	m	0,4133		2,766	402	12,37
13	24,90	md	0,4213		2,711	412	12,42
14	25,65	d	0,4325		2.642	332	12,40
15	26,80	dd	0,4507		2,535	422	12,41
16	28,00	d	0,4696		2,432	431 501	12,41
17	28,60	md	0.4785		2.389	333 511	12,42
18	29,70	d	0.4955		2,305	502	12.40
19	30.30	m	0,5040		2,268	521	12.42
20	31,90	md	0,5285		2,161	441 522	12,42
21	33,60	mf	0,5534		2,065	442 600	12,40
22	34,10	d	0.5692		2,039	601	12,40
23	34,60	d	0,5676		2,012	611	12,41
24	35,60	f	0,5820		1,964	602	12,42
25	37,10	d	0,6028		1,896	533	12.43
26	38,10	md	0,6168		1,852	603	12,43
27	38.60	md	0,6238		1,832	613	12,43
28	41,10	m	0,6575		1,739	711 551	12,42
29	43 60	m	0,6890		1,660	642	12,42
30	43,80	md	0,6920		1,650	544 722	12,45
31	44,35	d	0.6995		1,635	730	12,45
32	45,70	md	0,7165		1,594	643 650	12,45
33	47,9	d	0,7418		1,541	652 801	12,43
34	48,75	md	0,7520		1,519	733	12,44
35	50 3	md	0,7690		1,486	653	12,45

Di quasi tutte le linee riscontrate per l'allume di ammonio esistono le corrispondenti con deboli differenze d'intensità; le ultime righe erano molto confuse e non fu possibile la lettura.

Il calcolo di a conduce al valore:

$$a = 12,44\ \text{Å}$$

in base al quale si deduce la densità:

$$d = \frac{1,66 \times 4 \times 467,50}{12,44^3} = 1,614$$

mentre la densità sperimentale è, secondo Soret, 1,568.

Nella figura 2 sono riportati di confronto i due fotogrammi dell'allume di ammonio e di metilammonio, rappresentando le ascisse i valori di $\theta/_2$ e le ordinate le intensità osservate, espresse in una scala empirica.

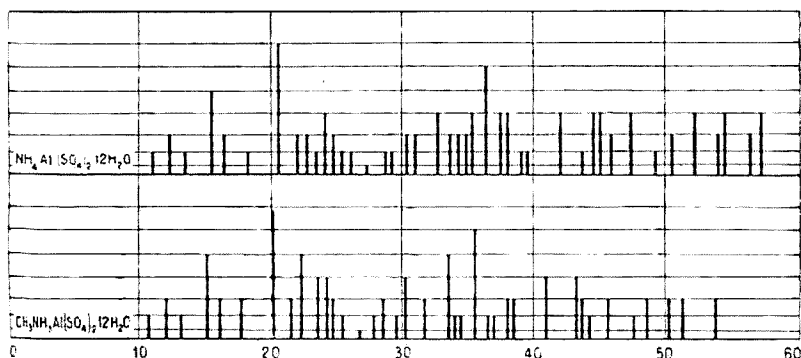



Fig. 2.

Dalle costanti reticolari degli allumi di ammonio e di metilammonio, possiamo dedurre l'aumento del volume molecolare prodotto dall'introduzione di un gruppo metilico. Si ha infatti:

$$\text{Vol. mol. } CH_3 = \frac{(12,44^3 - 12,16^3) \times 10^{-24}\ \text{cm.}^3}{4 \times 1,66 \times 10^{-24}} = 18,67\ \text{cm.}^3$$

Questo valore si accorda bene con i risultati delle ricerche di W. Klemm e L. Klemm ([13]) sui volumi molecolari degli acidi metilurici,

([13]) **Ann., 453**, 279 (1927)

nei quali l'introduzione di un gruppo metilico porta un aumento variabile da 11 a 21 cm.^{3} nei volumi molecolari.

Continuerò questi studi per gli allumi più complessi.

RIASSUNTO.

1. È stato esaminato con i raggi X, col metodo delle polveri e con quello di Laue l'allume di monometilammonio, ed è stato confrontato con l'allume di ammonio.

2. I due allumi esaminati hanno simile struttura cristallina e celle elementari rispettivamente di lato:

$$a = 12{,}16 \pm 0{,}02\ \text{Å} \ ; \qquad a = 12{,}44 \pm 0{,}02\ \text{Å}.$$

Contengono 4 mol. $M' M'''(SO_4)_2.12H_2O$ per cella elementare; si calcolano per le densità i valori:

$$d = 1.674\ ; \qquad d = 1{,}614.$$

3. La sostituzione di un atomo d'idrogeno con un gruppo metilico porta ad un aumento di 0,28 Å nel lato della cella elementare dell'allume di ammonio. Si calcola in base a questi risultati un vol. mol. di 18,67 cm.^{3} per il gruppo metilico.

Milano. — Laboratorio di Chimica generale del R. Politecnico.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1928 - Tip. Editrice "Italia„ - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

Il Comitato di Redazione della ***Gazzetta Chimica Italiana*** *annunzia con vivo dolore la morte del*

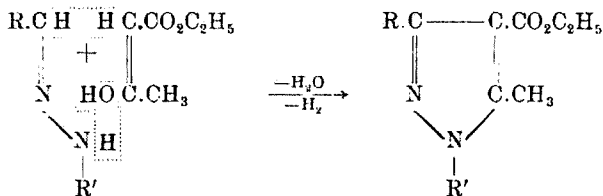
Prof. ARNALDO PIUTTI

avvenuta in Conegliano Veneto il 19 Ottobre.

Roma, Novembre 1928 - VII.

MINUNNI Gaetano e D'URSO Salvatore. — Nuove sintesi di nuclei eterociclici azotati. - II. Acidi 1.3.5-triaril-pirazol-4-carbonici e 1.3.5-triarilpirazoli da aldoidrazoni ed etere benzoilacetico.

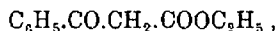
In una Memoria pubblicata da uno di noi [1] tre anni or sono fu dimostrato che l'etere acetoacetico, in presenza di cloruro di zinco, reagisce facilmente, molecola per molecola, con gli arilidrazoni delle aldeidi alifatiche ed aromatiche. In questa reazione che procede con eliminazione di una molecola d'acqua e di due atomi di idrogeno, si generano eteri etilici di acidi pirazolcarbonici trisostituiti e precisamente *eteri di acidi 1-aril-3-alchil-5-metilpirazol-4-carbonici,* quando si fa agire l'etere acetoacetico sugli arilidrazoni delle aldeidi alifatiche ed *eteri di acidi 1.3-diaril-5-metilpirazol-4-carbonici,* quando invece si parte dagli arilidrazoni delle aldeidi aromatiche. La reazione si può pertanto rappresentare con lo schema seguente:

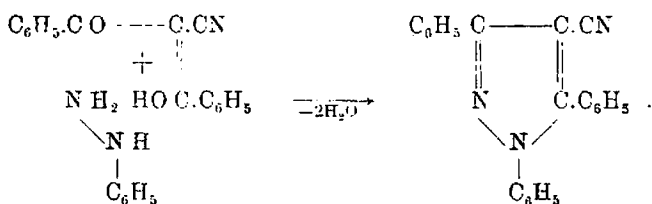
$$
\begin{array}{lll}
R.CH \quad H\,C.CO_2C_2H_5 & & R.C\text{———}C.CO_2C_2H_5 \\
\;\;\| \qquad + \quad \| & & \;\;\| \qquad\quad\;\; | \\
\;\;N \quad HO\,C.CH_3 & \xrightarrow[-H_2]{-H_2O} & \;\;N \qquad\quad C.CH_3 \\
\quad \diagdown NH & & \quad \diagdown N \diagup \\
\qquad | & & \qquad | \\
\qquad R' & & \qquad R'
\end{array}
$$

Se si fa agire l'etere acetoacetico sugli arilidrazoni di aldeidi contenenti un ossidrile in posizione orto rispetto al gruppo aldeidico, l'etere pirazolico che si genera nella prima fase, subisce una condensazione interna con eliminazione di una molecola d'alcool e formazione di un nuovo tipo di composti che contengono il nucleo pirazolico condensato con quello della cumarina e che sono stati perciò chiamati *pirazocumarine* (l. c. pag. 526-527).

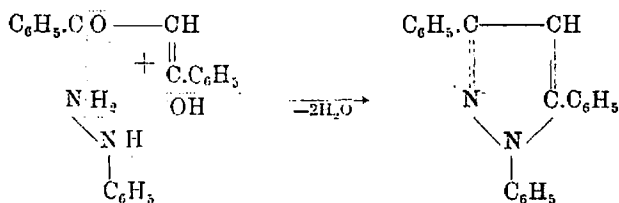
In conformità del programma di ricerche esposto nella precedente comunicazione abbiamo sottoposto i fenilidrazoni di talune aldeidi aro-

(1) *Minunni G.,* questa Gazzetta, 55, 502 (1925).

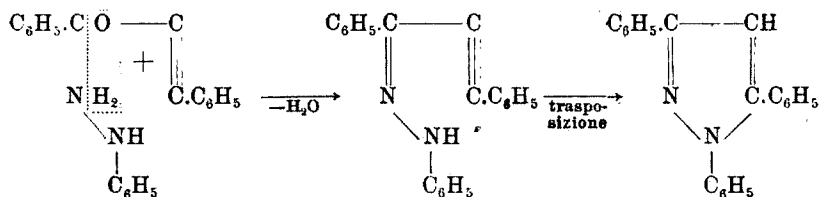
matiche, e precisamente quelli dell'aldeide benzoica e dei suoi mononitroderivati orto, meta e para, all'azione dell'etere benzoilacetico:

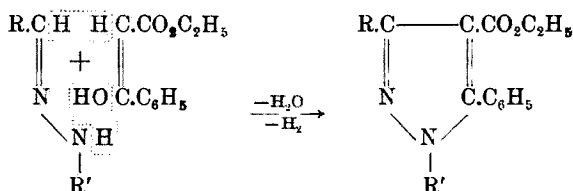
$$C_6H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5\,,$$

allo scopo di allargare il campo delle applicazioni del nostro metodo sintetico. Le nuove esperienze, descritte nella parte sperimentale, hanno dimostrato che l'azione dell'etere benzoilacetico sugli aldoidrazoni conduce, come quella dell'etere acetoacetico, ad eteri etilici di acidi pirazolcarbonici trisostituiti. Anche per i nuovi composti è stata stabilita con certezza la posizione dei sostituenti nel nucleo pirazolico. La determinazione della costituzione si basa in questo caso sul fatto che il prodotto della deidrocondensazione fra il benzalfenilidrazone e l'etere benzoilacetico ha fornito per saponificazione un composto che si è rivelato identico all'acido 1.3.5-trifenilpirazol-4-carbonico, ottenuto per la prima volta da O. Seidel ([2]) per saponificazione del corrispondente nitrile, che alla sua volta si genera nell'azione della fenilidrazina sopra il dibenzoil-acetonitrile secondo l'equazione:

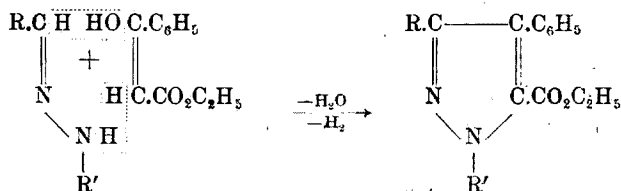
$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO\text{----}C.CN \\ \quad + \\ NH_2\;\; HO\,C.C_6H_5 \\ \quad \diagdown NH \\ \qquad | \\ \quad\; C_6H_5 \end{array} \xrightarrow{-2H_2O} \begin{array}{l} C_6H_5\,C\text{——}C.CN \\ \qquad \| \qquad\quad \| \\ \qquad N \qquad C.C_6H_5 \\ \qquad\; \diagdown N \diagup \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; C_6H_5 \end{array}.$$

La costituzione del nostro acido viene poi confermata dal fatto che esso per scissione del carbossile fornisce lo stesso 1.3.5-trifenilpirazolo ottenuto per la prima volta da Knorr e Laubmann ([3]) per azione della fenilidrazina sul dibenzoil-metano:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO\text{——}CH \\ \qquad\quad + \;\; \| \\ \qquad\qquad C.C_6H_5 \\ NH_2 \qquad\; OH \\ \quad \diagdown NH \\ \qquad | \\ \quad\; C_6H_5 \end{array} \xrightarrow{-2H_2O} \begin{array}{l} C_6H_5.C\text{——}CH \\ \qquad \| \qquad\quad | \\ \qquad N \qquad C.C_6H_5 \\ \qquad\; \diagdown N \diagup \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; C_6H_5 \end{array}$$

([2]) J. prakt. Chem., [2] 58, 152 (1898). ([3]) Ber., 21, 1206 (1888).

ed in seguito da Moureu e Brachin [1] facendo agire la fenilidrazina sul benzoilfenilacetilene:

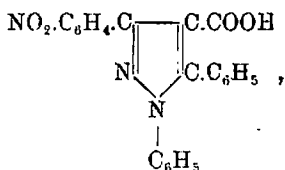
$$
\begin{array}{lll}
C_6H_5.C\,O\text{---}C & & \\
\qquad + \quad \parallel & & \\
N\,H_2 \quad C.C_6H_5 & & \\
\quad \backslash NH & & \\
\qquad | & & \\
\quad C_6H_5 & &
\end{array}
\xrightarrow{-H_2O}
\begin{array}{l}
C_6H_5.C\text{------}C \\
\quad \parallel \qquad\quad \parallel \\
\quad N \qquad C.C_6H_5 \\
\quad\; \backslash NH \\
\qquad | \\
\quad\; C_6H_5
\end{array}
\xrightarrow[\text{sizione}]{\text{traspo-}}
\begin{array}{l}
C_6H_5.C\text{------}CH \\
\quad \parallel \qquad\quad \parallel \\
\quad N \qquad C.C_6H_5 \\
\quad\; \backslash N / \\
\qquad | \\
\quad\; C_6H_5
\end{array}
$$

Tutto ciò dimostra con evidenza che anche nei prodotti dell'azione dell'etere benzoilacetico sugli idrazoni il carbossile occupa, nel nucleo pirazolico, il posto 4 e che la reazione procede, come quella dell'etere acetoacetico, secondo lo schema:

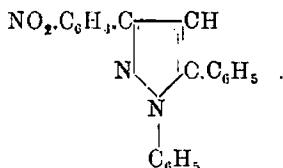
$$
\begin{array}{l}
R.C\,H \quad H\,C.CO_2C_2H_5 \\
\;\parallel \quad + \quad \parallel \\
\;N \quad HO\,C.C_6H_5 \\
\;\; \backslash N\,H \\
\qquad | \\
\quad\; R'
\end{array}
\xrightarrow[-H_2]{-H_2O}
\begin{array}{l}
R.C\text{------}C.CO_2C_2H_5 \\
\;\parallel \qquad\quad \parallel \\
\;N \qquad C.C_6H_5 \\
\;\; \backslash N / \\
\qquad | \\
\quad\; R'
\end{array}
$$

che cioè alla formazione dell'acqua prende parte l'idrogeno immidico dell'idrazone e non già l'idrogeno metinico; in quest'ultimo caso si sarebbero ottenuti acidi triarilpirazol-5-carbonici, come si rileva dallo schema:

$$
\begin{array}{l}
R.C\,H \quad HO\,C.C_6H_5 \\
\;\parallel \quad + \quad \parallel \\
\;N \quad H\,C.CO_2C_2H_5 \\
\;\; \backslash N\,H \\
\qquad | \\
\quad\; R'
\end{array}
\xrightarrow[-H_2]{-H_2O}
\begin{array}{l}
R.C\text{------}C.C_6H_5 \\
\;\parallel \qquad\quad \parallel \\
\;N \qquad C.CO_2C_2H_5 \\
\;\; \backslash N / \\
\qquad | \\
\quad\; R'
\end{array}
$$

Sulla reazione fra l'etere benzoilacetico ed i vari idrazoni furono eseguite numerose esperienze, variando le quantità degl'ingredienti, la temperatura e la durata del riscaldamento.

[1] Compt. rend., 136, 1264 (1903).

È risultato che il miglior rendimento in etere pirazolico si ottiene di regola, quando si opera in presenza di un eccesso di etere benzoilacetico e di pochi centigrammi di cloruro di zinco e si riscalda la miscela a 130–135° per tre ore. Anche i fenilidrazoni delle tre aldeidi nitrobenzoiche fornirono prodotti di condensazione ben cristallizzati, da cui per saponificazione con potassa alcoolica o con acido solforico concentrato si ottennero gli acidi 1.5-difenil-3-nitrofenilpirazol-4-carbonici orto, meta e para:

$$\begin{array}{l} NO_2.C_6H_4.C \text{---} C.COOH \\ \quad\quad\quad\quad\; N \quad\quad C.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \end{array} ,$$

e da questi per scissione del carbossile i corrispondenti 1.5-difenil-3-nitrofenilpirazoli:

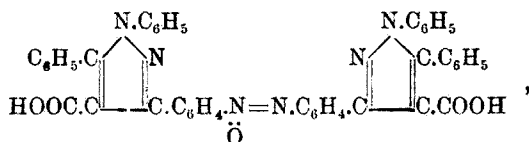
$$\begin{array}{l} NO_2.C_6H_4.C \text{---} CH \\ \quad\quad\quad\quad\; N \quad\quad C.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad\quad C_6H_5 \end{array} .$$

I prodotti diretti dell'azione dell'etere benzoilacetico sugli arilidrazoni, cioè gli eteri etilici degli acidi triarilpirazol-4-carbonici, hanno tutti un punto di fusione più elevato dei corrispondenti composti ottenuti con l'etere acetoacetico; l'etere che deriva dal benzalfenilidrazone è incoloro, gli eteri che si ottengono dai nitrobenzalfenilidrazoni sono colorati e cioè l'o-derivato in rosso, il meta in giallognolo ed il para in rosso-arancio. Incolori sono invece i prodotti di saponificazione, cioè gli acidi triarilpirazolcarbonici liberi, ad eccezione del para-nitro-derivato che si presenta in cristalli di color grigio-pallido. A differenza degli acidi 1.3-diaril-5-metilpirazol-4-carbonici che si ottengono dall'etere acetoacetico e che fondono a temperature inferiori o di poco superiori ai 200°, gli acidi triarilpirazol-4-carbonici hanno punti di fusione molto elevati situati fra 232 e 250°.

Per quanto riguarda la trasformazione di questi acidi nei corrispondenti 1.3.5-triarilpirazoli, Seidel riferisce nel lavoro già citato che per sdoppiare il carbossile dall'acido 1.3.5-trifenilpirazol-4-car-

bonico è necessario sottoporre questo composto ad una prolungata ebullizione a ricadere, il che egli considera come una conferma della regola di Claisen (5), secondo la quale il carbossile nella posizione 4 sarebbe più fortemente legato al nucleo pirazolico e perciò difficilmente sdoppiabile. Ora, contrariamente alle affermazioni di Seidel, la scissione del carbossile è a noi riuscita in tutti i casi senza alcuna difficoltà, riscaldando per pochi minuti gli acidi 1.3.5-triarilpirazol-4-carbonici un po' al disopra del rispettivo punto di fusione.

Gli 1.3.5-triarilpirazoli così ottenuti sono anch'essi prodotti ben cristallizzati; l'1.3.5-trifenilpirazolo è incoloro e fonde a 138-139°; i tre 1.5-difenil-3-nitrofenilpirazoli orto, meta e para sono colorati in giallognolo e fondono rispettivamente a 116-117°, 137,5-139° e 153-155°.

Se sopra gli eteri degli acidi 1.5 difenil-3 nitrofenilpirazolcarbonici si fa agire a b. m. la potassa alcoolica soltanto per mezz'ora e si versa poi in molt'acqua il liquido alcalino, si ottengono per aggiunta di acido cloridrico i corrispondenti acidi liberi. Ma se invece si prolunga il riscaldamento per tre ore e si distilla poi l'alcool a b. m. fino a secchezza, la potassa alcoolica agisce anche sul nitrogruppo, trasformando gli eteri negli azossiderivati dei corrispondenti acidi triarilpirazolcarbonici. I nuovi composti, costituiti secondo la formula:

```
           N.C6H5                         N.C6H5
 C6H5.C /    \ N                       N /    \ C.C6H5
       ||     |                         |      ||
HOOC.C ------ C.C6H4.N=N.C6H4.C ------ C.COOH   ,
                        ..
                        O
```

sono insolubili negli ordinari solventi; per la loro purificazione si è dovuto ricorrere alla cristallizzazione dal nitrobenzolo bollente; il m-azossicomposto fonde a 240 247°, quello para non fonde fino a 285°; l'ortoderivato si separa dal nitrobenzolo allo stato amorfo e dà un sale potassico gelatinoso.

I risultati delle nuove ricerche sulla deidrocondensazione degli aldoidrazoni con gli eteri degli acidi β-chetonici confermano pienamente quanto uno di noi aveva fatto rilevare nella precedente comunicazione in merito alla importanza della nostra reazione come metodo generale di sintesi non soltanto degli acidi pirazolcarbonici, ma anche dei derivati alchilici ed arilici del pirazolo che da detti acidi si generano per scissione del carbossile. Ci proponiamo di studiare il comportamento

(5) **Ann., 278**, 273 (1894).

degli arilidrazoni con altri acidi chetonici aciclici ed isociclici. La reazione con l'etere ossalacetico:

$$CO_2C_2H_5.CH_2.CO.CO_2C_2H_5\ ,$$

della quale attualmente ci occupiamo, potrebbe condurre alla sintesi degli acidi 1.3-diarilpirazol-4.5-dicarbonici trasformabili in acidi 1.3-diarilpirazol-monocarbonici ed in 1.3-diarilpirazoli per graduale sdoppiamento dei carbossili.

PARTE SPERIMENTALE.

I. — Benzal-fenilidrazone ed etere benzoilacetico.

(In collaborazione con Troia Giuseppe).

A. - Sintesi dell'etere etilico dell'acido 1.3.5.-trifenilpirazol-4-carbonico.

Con una serie di saggi di orientamento, nei quali per 5 gr. di idrazone si impiegavano quantità variabili di etere benzoilacetico e di cloruro di zinco e si variava inoltre la temperatura e la durata del riscaldamento, si stabilirono le condizioni più opportune per la sintesi del composto suindicato; esse sono le seguenti:

In un tubo da saggio a pareti robuste, munito di canna ascendente, si riscalda la miscela di gr. 5 di benzalfenilidrazone, gr. 7 di etere benzoilacetico e gr. 0,10 di cloruro di zinco in un bagno di acido solforico concentrato a 130 135° per tre ore. Verso 115° l'idrazone si scioglie completamente dando un liquido di color rosso-arancio; a 120° incomincia un lentissimo sviluppo gassoso che diviene più vivo fra 125-130°, raggiunge il massimo di intensità dopo circa due ore dall'inizio della reazione e va poi mano mano rallentando, senza però cessare del tutto. Contemporaneamente si nota la formazione di goccioline di acqua sulle pareti fredde del tubo da saggio e nella canna ascendente.

Nella preparazione in grande dell'etere pirazolico si riscaldavano contemporaneamente parecchi tubi da saggio caricati nel modo anzidetto e distribuiti in due o più bicchieri da un litro a pareti sottili oppure in capsule di porcellana contenenti acido solforico concentrato.

Durante il riscaldamento si rimescola con un filo di rame piegato ad anello il contenuto delle varie provette, senza però toglierle dal

bagno e a reazione finita si aggiunge alla massa fluida ancora calda un volume quasi eguale di alcool, si rimescola bene e si lascia il tutto in riposo. Dopo qualche ora incomincia a separarsi una sostanza cristallina, granulosa, bianco-giallognola, la cui quantità va rapidamente aumentando tanto che l'indomani il contenuto dei tubi si trova trasformato in una densa poltiglia di cristalli, che viene abbandonata a sè per qualche giorno fuori il contatto della luce dopo di averla ricoperta di un po' di alcool; queste precauzioni sono necessarie, perchè il prodotto grezzo è molto sensibile all'azione dell'aria e della luce. Si filtra poi alla pompa riunendo in unico imbuto il contenuto dei vari tubi da saggio e si lava per tre volte con alcool; si ottiene così un prodotto cristallino costituito da granellini di color giallognolo o giallo-rossastro che dopo una prima cristallizzazione dall'alcool bollente fondono fra 141 e 144°. Avviene talvolta che dalla massa di reazione, aggiunta di alcool, si separa dopo molti giorni di riposo una quantità assai scarsa di prodotto cristallino; si versa allora il liquido denso in un cristallizzatoio, si fa evaporare il solvente a temperatura ordinaria e si stempera insistentemente con alcool in mortaio il residuo pastoso che in tal modo si trasforma nella solita massa cristallina, granulosa; però in questi casi, che del resto si verificano molto raramente, il rendimento è più scarso.

Dopo una prima cristallizzazione la sostanza fu ridisciolta in alcool e la soluzione piuttosto diluita, aggiunta di un po' di carbone animale, venne riscaldata all'ebullizione a ricadere per parecchie ore, filtrata e poi concentrata. Si ebbe così un prodotto meno colorato, che fu ricristallizzato una terza volta dall'alcool bollente; i campioni della 2ª e della 3ª cristallizzazione fondevano alla stessa temperatura cioè a 145-146,5°. L'analisi diede numeri corrispondenti a quelli richiesti dalla formula dell'etere etilico dell'acido trifenilpirazolcarbonico:

trov. %: C 78,2; H 5,8; N 7,9;

per $C_{24}H_{20}O_2N_2$ calc. : 78,3; 5,5; 7,6.

L'etere è insolubile in acqua anche a caldo; nell'etere, nell'alcool, nell'acido acetico e nella benzina è poco solubile a freddo, più solubile a caldo; si scioglie invece bene anche a freddo nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone. Dalle soluzioni eteree la sostanza si separa per lenta evaporazione del solvente in aghi sottili; dalle soluzioni acetiche e benziniche cristallizza per raffreddamento in aghi disposti a rosette. Il rendimento in prodotto puro ammonta in media al 50 % dell'idrazone impiegato.

B. — Acido 1.3.5-trifenilpirazol-4-carbonico.

Saponificazione dell'etere con acido solforico conc. — In una bevutina da 50 c.c. si sciolsero a b. m. gr. 5 di etere pirazolico in gr. 25 di acido solforico conc. e si continuò a riscaldare fino a tanto che una goccia della soluzione solforica, versata in acqua non diede un precipitato quasi completamente solubile in idrato potassico. Sospeso il riscaldamento, si raffreddò il liquido, che da verde era divenuto intensamente bruno, e lo si versò in getto sottile in molt'acqua, agitando con una bacchetta. La sostanza, separatasi in fiocchi verdognoli, venne dopo alcune ore filtrata alla pompa, lavata con acqua e stemperata con idrato potassico al 10 %, in cui si sciolse quasi completamente. Alla soluzione alcalina filtrata si aggiunse acido cloridrico diluito; l'acido separatosi fu filtrato e lavato alla pompa, indi ricristallizzato dall'alcool bollente, da cui si separava in aghetti intrecciati leggerissimi, che dopo il trattamento con carbone animale e successiva ricristallizzazione dall'alcool bollente divennero perfettamente bianchi. Avendo riscontrato una differenza di due gradi nel punto di fusione della 2ª e della 3ª cristallizzazione, la sostanza fu ricristallizzata una quarta volta e si raggiunse così il punto di fusione costante che fu trovato 237° oppure 238° secondo la rapidità del riscaldamento e che coincide con quello osservato da Seidel (l. c.) per l'acido 1.3.5-trifenilpirazol-4-carbonico. La determinazione di azoto confermò l'identità:

trov. %: N 8,42;

per $C_{22}H_{16}O_2N_2$ calc. : 8,23.

Anche i caratteri di solubilità del nostro prodotto coincidono con quelli dell'acido ottenuto per altra via.

Saponificazione dell'etere con potassa alcoolica. — Nella soluzione limpida di gr. 5 di potassa caustica pura in circa 50 c.c. di alcool si sciolgono a b. m. gr. 5 di etere pirazolico finamente polverizzato e si continua a riscaldare a ricadere per mezz'ora circa, cioè fino a tanto che una goccia della soluzione, versata in acqua non dà un liquido perfettamente limpido. A questo punto si fa raffreddare rapidamente sotto un getto d'acqua il liquido alcalino, coloratosi intensamente in bruno durante il riscaldamento, lo si versa poi in molt'acqua e si filtra; dal filtrato si separa per aggiunta di acido cloridrico diluito (1 : 5) un abbondante precipitato giallognolo, fioccoso, che dopo alcune ore viene filtrato alla pompa, lavato prima con acqua e poi con alcool, riscaldato all'ebullizione per alcuni minuti con poco alcool e filtrato; questo

trattamento ha lo scopo di liberare l'acido da un prodotto secondario più solubile che si forma in piccola quantità e che fonde irregolarmente tra 180 e 197°. Dopo il trattamento con carbone animale l'acido fu ricristallizzato due volte dall'alcool bollente, indi analizzato:

trov. %: N 8,27;

per $C_{22}H_{16}O_2N_2$ calc. : 8,23.

L'acido trifenilpirazolcarbonico ottenuto per saponificazione con potassa si separa dall'alcool in granellini bianchi riuniti a rosette e formanti talvolta una magma di arborescenze; invece il prodotto ottenuto con acido solforico cristallizza, come già fu detto, in aghi intrecciati; però i due prodotti fondevano alla stessa temperatura ed entrambi con sviluppo di gas. Se l'etere pirazolico viene riscaldato con potassa alcoolica all'ebullizione per circa tre ore, si ottiene insieme all'acido un prodotto secondario più solubile fusibile verso 165°.

C. – 1.3.5-trifenilpirazolo.

Se in un palloncino a fondo rotondo munito di canna ascendente si riscaldano su bagno di sabbia cinque grammi di acido 1.3.5 trifenilpirazol-4-carbonico, si inizia, subito dopo la fusione, un rapido sviluppo di anidride carbonica che cessa dopo circa dieci minuti. Il contenuto del palloncino che a caldo si presenta come un liquido denso, limpido di color rosso-bruno, si trasforma per raffreddamento in una massa amorfa, compatta e trasparente, che viene sciolta in alcool bollente, da cui per raffreddamento si separa una sostanza cristallina granulosa di color bianco sporco. Questo prodotto, che seccato all'aria pesava gr. 3,4 e fondeva a 135-136°, fu ridisciolto a caldo in alcool e la soluzione, piuttosto diluita, venne riscaldata all'ebullizione a ricadere per circa due ore con carbone animale, filtrata e concentrata per distillazione; sul prodotto ottenuto per raffreddamento si ripetè lo stesso trattamento ed in ultimo la sostanza venne ricristallizzata una quarta volta dall'alcool bollente, da cui si ebbero dei granellini quasi incolori, leggieri, riuniti a fiocchi spugnosi, che fondevano a 139-140° e con fiamma un pochino più alta a 140-140,5°; alla stessa temperatura fondeva il campione della terza cristallizzazione. Knorr e Laubmann (l. c.) e Moureu e Brachin (l. c.) osservarono per l'1.3.5-trifenilpirazolo rispettivamente i punti di fusione 137-138° e 139,5°. Secondo gli sperimentatori tedeschi il composto che si separa dall'alcool diluito contiene alcool di cristallizzazione; impiegando alcool a 95° noi abbiamo invece ottenuto un prodotto, che, seccato a temperatura ordinaria nel vuoto su cloruro di calcio, subì per

riscaldamento in stufa ad acqua una perdita di peso insignificante e diede all'analisi numeri normali:

trov. %: N 9,7;
per $C_{21}H_{16}N_2$ calc. : 9,5.

Questo preparato era stato ottenuto da un campione di acido proveniente dalla saponificazione dell'etere con acido solforico. Ripetuta l'esperienza con l'acido trifenilpirazolcarbonico ottenuto per saponificazione dell'etere con potassa alcoolica, si constatò che la scissione del carbossile avveniva anche in questo caso senza difficoltà, con la sola differenza, che durante il riscaldamento dell'acido si notarono tracce di un sublimato bianco cristallino lungo la canna ascendente ed una leggera formazione di fumi bianchi nel palloncino; il prodotto della scissione, purificato nel modo anzidetto, fondeva anch'asso a 139-140° e diede all'analisi numeri concordanti:

trov. %: N 9,6;
per $C_{21}H_{16}N_2$ calc. : 9,5.

II. — O-NITROBENZAL-FENILIDRAZONE ED ETERE BENZOILACETICO.

(In collaborazione con Carnevale Antonina).

A. – Sintesi dell'etere etilico dell'acido 1.5-difenil-3-ortonitrofenilpirazol-4-carbonico.

In un tubo da saggio a pareti robuste situato in un bagno di acido solforico si riscalda la miscela di gr. 5 di idrazone, gr. 7 di etere benzoilacetico e gr. 0,06 di cloruro di zinco granuloso a 130-135°; verso i 120° si inizia uno sviluppo gassoso, che a 130° diviene intenso, mentre l'idrazone si scioglie a poco a poco e la massa si trasforma in un liquido denso rosso-bruno che durante la reazione viene rimescolato due volte con filo di rame piegato ad anello, senza però interrompere il riscaldamento, che deve essere prolungato per tre ore consecutive. Alla massa ancora calda si aggiunge poi un egual volume di alcool, si rimescola il tutto, si versa in unico becher il contenuto delle varie provette impiegate e durante il raffreddamento si ha cura di rimescolare la massa con bacchetta per evitare la formazione di croste cristalline, che fortemente aderiscono alle pareti ed al fondo del becher. La sostanza che in tal modo si separa abbondantemente sotto forma di polvere cristallina rossa, viene filtrata alla pompa, lavata con alcool e ricristallizzata dall'alcool bollente fino a punto di fusione costante. L'ana-

lisi diede numeri concordanti con quelli richiesti dalla formula dell'etere etilico dell'acido difenil-o-nitrofenil-pirazolcarbonico :

trov. %: N 10,4 ;
per $C_{24}H_{19}O_4N_3$ calc. : 10,2.

L'etere fonde a 115,5-117,5°; è poco solubile a freddo nell'alcool, vi si scioglie invece bene a caldo; nel benzolo e nel cloroformio si scioglie facilmente anche a freddo; nell'etere etilico è abbastanza solubile anche a freddo; nell'acido acetico glaciale è poco solubile a freddo, si scioglie invece facilmente a blando calore; nell'etere di petrolio bollente a 30-50° ed in quello bollente a 50-60° è pochissimo solubile tanto a freddo, quanto a caldo; nell'acetone, nel tetracloruro di carbonio e nel toluolo si scioglie facilmente anche a freddo.

Il rendimento in prodotto cristallizzato un volta dall'alcool ammonta in media all'80 % dell'o-nitrobenzal-fenilidrazone impiegato.

Riscaldato a b. m. con acido solforico conc. oppure per alcuni minuti con potassa alcoolica, l'etere si trasforma nel corrispondente acido; se si fa agire la potassa alcoolica per parecchie ore e si distilla poi la soluzione alcalina fino a secchezza, si verifica, insieme alla saponificazione, la riduzione del nitrogruppo con formazione di un azossi-derivato, che dà un sale potassico gelatinoso e che non cristallizza dagli ordinari solventi e, a differenza dei corrispondenti composti meta e para, nemmeno dal nitrobenzolo. Dal liquido alcoolico primitivo, da cui si era separato l'etere pirazolico grezzo, si distillò il solvente a b. m. ed il residuo venne sottoposto alla distillazione in corrente di vapore, per ricuperare l'etere benzoilacetico rimasto inalterato. La parte non volatile, costituita da una massa peciosa, venne estratta ripetutamente dapprima con alcool diluito e, dopo l'essiccamento, con etere di petrolio bollente fra 50 e 60° allo scopo di isolare gli eventuali prodotti secondari. L'etere di petrolio non estrasse nemmeno traccia di prodotto cristallino; i liquidi idro-alcoolici delle varie estrazioni fornirono per raffreddamento una sostanza fioccosa che dall'alcool bollente si separava in aghetti setacei, che non fusero fino a 255°; di questo prodotto non fu però possibile determinare nemmeno la composizione, perchè da gr. 80 di o-nitrobenzalfenilidrazone se ne ebbero appena pochi centigrammi.

B. – **Acido 1.5-difenil-3-ortonitrofenilpirazol-4-carbonico.**

La saponificazione dell'etere fusibile a 115,5-117,5° avviene facilmente sia per azione moderata della potassa alcoolica, sia per riscaldamento a b. m. della sua soluzione in acido solforico concentrato e conduce allo stesso composto, cioè all'acido corrispondente; però è da

preferirsi la saponificazione in ambiente alcalino, perchè fornisce un rendimento migliore.

Si sciolgono a caldo gr. 5 di potassa caustica all'alcool in 50 cc. di alcool, si aggiungono gr. 5 di etere puro e si riscalda la massa a b. m. all'ebullizione a ricadere per soli trenta minuti. Sospeso il riscaldamento, si raffredda il liquido rapidamente, lo si versa in molt'acqua, si filtra la soluzione alcalina per eliminare una piccolissima quantità di materia resinosa rossastra e si acidifica il filtrato con acido cloridrico diluito. Il precipitato fioccoso, bruno, che si separa, viene filtrato alla pompa, lavato con acqua, compresso bene e poi lavato sul filtro con alcool. Questo prodotto cristallizza lentamente dall'alcool bollente in aghi aciculari splendenti; la sua purificazione è stata molto laboriosa, perchè i cristalli sono colorati intensamente in nero e tali si conservano anche dopo ripetute cristallizzazioni; infruttuoso riuscì anche il tentativo di purificare l'acido sciogliendolo in soluzione diluita di carbonato sodico, perchè per aggiunta di acido cloridrico la sostanza si separava nuovamente in masse fioccose di color bruno intenso. Soltanto l'insistente trattamento con polvere decolorante permise di ottenere un prodotto incoloro. Si procedette nel modo seguente: la soluzione alcoolica quasi nera del prodotto grezzo fu abbandonata in cristallizzatoio all'evaporazione spontanea quasi completa; il residuo cristallino nero fu aspirato alla pompa, lavato con alcool e sciolto in alcool bollente (circa 200 cc. per gr. 5 di prodotto); la soluzione, aggiunta di circa mezzo grammo di polvere decolorante, fu riscaldata a ricadere per circa quattro ore consecutive, filtrata a caldo, concentrata a b. m. e versata in becher insieme al prodotto che eventualmente cristallizzava durante la concentrazione; i cristalli che si separavano per raffreddamento erano ancora grigiastri, ma divennero incolori e lucenti dopo un secondo trattamento con polvere decolorante. A differenza del suo etere etilico l'acido difenil-o-nitrofenilpirazol-carbonico si scioglie difficilmente, anche a caldo, nella maggior parte dei solventi organici (benzolo, toluolo, tetracloruro di carbonio); nell'alcool è pochissimo solubile a freddo, vi si scioglie invece bene a caldo; nell'acetone è solubile anche a freddo; nel cloroformio è poco solubile a freddo, solubile a caldo. Dopo tre trattamenti con polvere decolorante e due successive cristallizzazioni dall'alcool bollente l'acido fuse a 232,5 233°,5 e questo punto di fusione rimase costante dopo una nuova cristallizzazione. I cristalli lucenti dell'acido contengono una molecola di alcool, come dimostra il risultato dell'analisi del prodotto seccato nel vuoto su cloruro di calcio fino a peso costante:

trov. %: N 10,0;

per $C_{22}H_{15}O_4N_3 + C_2H_5.OH$ calc. : 9,8.

Riscaldato a 150° l'acido si trasforma in una polvere granulosa opaca e perde l'alcool di cristallizzazione, la cui presenza fu confermata con la reazione del iodoformio.

C. – 1.5-difenil-3-ortonitrofenil-pirazolo.

Le esperienze preliminari sulla scissione del carbossile dal precedente acido pirazolcarbonico dimostrarono che per avere un discreto rendimento in difenil-nitrofenil-pirazolo è necessario partire da acido perfettamente puro ed evitare il riscaldamento di esso a fuoco nudo. Le condizioni più favorevoli risultarono le seguenti:

In un palloncino a fondo rotondo da 50 cc., munito di canna ascendente piegata a doppia squadra, si riscaldarono gr. 2 di acido in un bagno di lega di Wood; sul principio si condensava nella canna e ricadeva sulla massa l'alcool di cristallizzazione che in seguito si volatilizzò completamente. Salita la temperatura del bagno a circa 230°, si iniziò la fusione dell'acido che verso i 240° era completa; lo sviluppo dell'anidride carbonica incominciò intorno ai 255° ed era più vivo e più regolare verso i 270°; si trovò però conveniente riscaldare la massa fino a 300°, mantenendola però a questa temperatura per non più di cinque minuti, perchè si constatò che se si opera sopra i 300° oppure si prolunga la durata del riscaldamento, si provoca una più profonda resinificazione del prodotto senza conseguire la completa trasformazione dell'acido. Verso i 300° si svolgevano dalla massa fumi bianchi che si condensavano in parte nella canna ascendente, in parte sul collo e sulle pareti superiori del palloncino sotto forma di goccioline oleose, che poi si rapprendevano in cristallini bianchi. Per raffreddamento il liquido oleoso denso si trasformò in una massa amorfa, pastosa, rosso bruna di odore aromatico, che fu sciolta nella più piccola quantità di alcool bollente; dalla soluzione, filtrata ed abbandonata all'evaporazione spontanea, si separò per raffreddamento una materia bruna, oleosa, che dopo parecchie ore si rapprese in una massa compatta di aspetto cristallino costituita da un miscuglio di acido inalterato e di difenil-nitrofenilpirazolo. Per separare i due corpi si trattò a blando calore il prodotto grezzo con soluzione diluita di carbonato sodico, si filtrò alla pompa la parte rimasta indisciolta che venne lavata con acqua e trattata nuovamente con carbonato; si constatò che dopo il terzo trattamento il filtrato alcalino non dava con acido cloridrico che una leggerissima opalescenza. Il prodotto di scissione, di color rosso-bruno, lavato bene

con acqua e seccato, fu sciolto a caldo in alcool e la soluzione, piuttosto diluita, fu riscaldata all'ebullizione a ricadere per circa tre ore con polvere decolorante, filtrata, concentrata ed abbandonata all'evaporazione spontanea; dopo alcune ore si separarono cristalli aciculari riuniti a rosette, che, seccati all'aria, apparivano di color rosso-mattone; essi vennero ridisciolti in poco alcool caldo e la soluzione, raffreddata rapidamente sotto un getto d'acqua, fu filtrata per eliminare un po' di materia resinosa poco solubile; dal filtrato incominciò a separarsi dopo pochi minuti il triaril-pirazolo in cristalli colorati appena in giallognolo; durante la cristallizzazione è bene rimescolare la soluzione con bacchetta per evitare la formazione di croste dure e aderenti. Il prodotto, il cui punto di fusione costante è 116-117^0, diede all'analisi numeri concordanti con quelli richiesti dalla formula dell'1.5-difenil-3-ortonitrofenil-pirazolo:

trov. $^0/_0$: N 12,3;
per $C_{21}H_{15}O_2N_3$ calc. : 12,3.

III. — M-NITROBENZAL-FENILIDRAZONE ED ETERE BENZOILACETICO.

(In collaborazione con AREZZI GIOVANNI).

A. – Sintesi dell'etere etilico dell'acido 1.5-difenil-3-metanitrofenilpirazol-4-carbonico.

L'azione resinificante del cloruro di zinco si manifesta con particolare violenza nella condensazione del m-nitrobenzal-fenilidrazone con l'etere benzoilacetico, ostacolando la purificazione dell'etere pirazolico ed abbassandone notevolmente il rendimento; allo scopo di attenuarla più che era possibile, si fecero numerose esperienze, variando la temperatura, la durata del riscaldamento e le quantità degl'ingredienti. Si constatò che impiegando quantità equimolecolari di idrazone e di etere β-chetonico e riscaldando la miscela a 110-115^0 anche per tre ore si ottenevano miscugli di idrazone inalterato ed etere pirazolico; se si aumentava la temperatura oppure la durata del riscaldamento, il prodotto della reazione si resinificava completamente.

Risultati soddisfacenti si ottengono invece impiegando un grande eccesso di etere benzoilacetico ed operando come segue: in un tubo da saggio a pareti robuste, immerso in un bagno di acido solforico concentrato, si riscalda a 135^0 la miscela di gr. 5 di m-nitrobenzal-fenil idrazone puro e secco, gr. 7 di etere benzoilacetico e gr. 0,06-0,07 di cloruro

di zinco granuloso per tre ore consecutive, avendo cura di rimescolare durante il riscaldamento la massa fusa con un filo di rame ad anello senza però togliere i tubi dal bagno. Verso 110° la massa si trasforma in un liquido denso di color rosso-bruno e contemporaneamente s'inizia uno sviluppo gassoso che diviene molto vivo a 135° e tale si mantiene per tutta la durata del riscaldamento. Alla massa ancora calda si aggiunge circa l'ugual volume di alcool, si rimescola bene il tutto in modo da avere un liquido omogeneo, che viene abbandonato a sè. Dopo alcune ore sulle pareti del tubo da saggio e nello strato superiore del liquido si inizia la separazione di una sostanza cristallina, granulosa, giallognola, la cui quantità aumenta rapidamente; la cristallizzazione viene agevolata dal frequente rimescolamento della massa. Dopo due o tre giorni la poltiglia cristallina molto densa viene aspirata alla pompa e lavata due volte con alcool. Per eliminare completamente la materia resinosa si riscalda a b. m. a ricadere il prodotto grezzo con poco alcool e dopo il raffreddamento si filtra nuovamente alla pompa, si lava con alcool e si completa la purificazione ricristallizzando l'etere dall'alcool bollente fino a punto di fusione costante. La determinazione di azoto diede numeri concordanti:

trov. %: N 10,3;

per $C_{24}H_{19}O_4N_3$ calc. : 10,2.

L'etere etilico dell'acido 1.5-difenil-3-m-nitrofenilpirazol-4-carbonico cristallizza dall'alcool bollente in aghetti giallognoli lucenti; esso fonde a 126.5-127,5°. Il rendimento in prodotto cristallizzato una volta dall'alcool ammonta in media al 45 % dell'idrazone impiegato.

Il liquido alcoolico originario, da cui si era separato l'etere pirazolico grezzo, lascia dopo l'eliminazione del solvente e la distillazione in corrente di vapore della maggior parte dell'etere benzoilacetico rimasto incombinato, un abbondante residuo pecioso, che all'alcool diluito ed all'etere di petrolio cedette solo tracce di sostanza cristallina miste a materia resinosa. Infruttuoso riuscì anche il tentativo di isolare eventuali prodotti secondari da detta massa peciosa sottoponendola alla distillazione secca a pressione ridotta; passò dapprima un liquido torbido quasi incoloro, costituito in massima parte da etere benzoilacetico; si ebbe poi nel tubo laterale del pallone e nella parte anteriore della canna refrigerante un piccolo deposito di materia giallognola semisolida e quando la temperatura del bagno metallico raggiunse i 300° si verificò una repentina e violenta decomposizione della massa, che si carbonizzò completamente producendo abbondantissimi fumi bianchi.

B. — Acido 1.5-difenil-3-metanitrofenilpirazol-4-carbonico.

L'etere m-nitrofenilpirazolico, riscaldato per mezz'ora a b. m. a ricadere con 10 parti in peso di potassa alcoolica al 10 %, si trasforma completamente nell'acido corrispondente. Versata la soluzione alcoolica in acqua, si ottenne un liquido torbido, che venne filtrato ed acidificato con acido cloridrico diluito. Il carboacido si separò subito in forma di fiocchi grigiastri; dopo il trattamento della sua soluzione alcoolica con polvere decolorante e ricristallizzazione dall'alcool bollente fondeva a 230° con sviluppo gassoso.

Allo stato di maggior purezza e con rendimento migliore si ottiene l'acido, riscaldando il suo etere (gr. 5) con acido solforico concentrato (gr. 25) a b. m. per circa due ore; dopo il raffreddamento la soluzione solforica viene versata su ghiaccio sminuzzato e l'acido, che si separa in fiocchi quasi bianchi, viene filtrato alla pompa dopo alcune ore di riposo, lavato sul filtro dapprima con acqua e poi con alcool e sciolto in circa 150 cc. di alcool bollente; la soluzione alcoolica, liberata per filtrazione da una piccolissima quantità di materia insolubile, fu ridotta per distillazione ad un quarto del suo volume ed abbandonata all'evaporazione spontanea. L'acido che si separa in cristalli misti ad un po' di materia resinosa, fu ridisciolto, dopo filtrazione alla pompa, in 150 cc. di alcool e la soluzione venne riscaldata per tre ore a ricadere a b. m. con polvere decolorante, indi filtrata a caldo, concentrata a b. m. e nuovamente filtrata. Per raffreddamento l'acido m-nitrofenilpirazolico si separa in aghetti splendenti di color giallo paglierino, che contengono, come l'isomero orto, una molecola di alcool di cristallizzazione:

trov. %: N 9,9;

per $C_{22}H_{15}O_4N_3 + C_2H_5OH$ calc. : 9,8.

L'acido fonde a 232° con sviluppo di gas; si scioglie a caldo in carbonato sodico al 10 % e riprecipita in fiocchi per aggiunta di acido cloridrico; il rendimento in prodotto puro ammonta in media al 50 % dell'etere impiegato.

C. — 1.5-difenil-3-metanitrofenil-pirazolo.

Riscaldando l'acido difenil-m-nitrofenil-pirazolcarbonico a fuoco nudo, si inizia, subito dopo la fusione, un vivo sviluppo di anidride carbonica; ma in queste condizioni la massa subisce una profonda de-

composizione ed il rendimento in pirazolo è molto scarso. Risultati soddisfacenti si ottengono invece, quando l'acido puro in porzioni di due grammi viene riscaldato in palloncino in un bagno di lega di Wood; la fusione ha luogo verso 260° e lo sviluppo di anidride carbonica, dapprima molto vivo, diviene debolissimo dopo pochi minuti, quando la temperatura del bagno raggiunge i 290°. Dopo il raffreddamento la massa bruna ed amorfa viene sciolta in circa 40 cc. di alcool bollente, la soluzione filtrata in becher viene concentrata a b. m., indi abbandonata all'evaporazione spontanea. Il prodotto che si separa in cristalli grigiastri, come dimostra l'irregolare punto di fusione, è una miscela di prodotto di scissione e di acido inalterato, che viene eliminato completamente, trattando il residuo cristallino ripetute volte a b. m. con soluzione di carbonato sodico al 10 %, fino a tanto che questa più non s'intorbida per aggiunta di acido cloridrico. Il pirazolo viene poi sciolto in alcool bollente e la soluzione brunastra viene riscaldata a ricadere all'ebullizione per circa tre ore con polvere decolorante, filtrata, concentrata a b. m. ed abbandonata all'evaporazione spontanea; il prodotto che si separa, viene in ultimo ricristallizzato dall'alcool fino a punto di fusione costante. L'analisi diede numeri concordanti:

trov. %: N 12,4;

per $C_{21}H_{15}O_2N_3$ calc. : 12,3.

L'1.5-difenil-3-m-nitrofenilpirazolo cristallizza in minutissimi aghi giallognoli appiattiti fusibili a 137,5-139°; esso è a freddo pochissimo solubile nell'alcool, vi si scioglie invece abbastanza bene a caldo; nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone è solubilissimo anche a freddo; nell'acido acetico glaciale è solubile a freddo, solubilissimo a caldo, nell'etere di petrolio (50-60°) è insolubile a freddo, poco solubile a caldo; per la purificazione della sostanza è necessario ricorrere all'alcool, perchè essa cristallizza male dagli altri solventi. Il rendimento ammonta a circa il 60 % dell'acido sottoposto alla scissione.

D. — **Azossiderivato dell'acido 1.5-difenil-3-m-nitrofenilpirazol-4-carbonico.**

Si sciolsero a caldo gr. 5 di etere etilico di detto acido in 100 cc. di potassa alcoolica al 10 %; la soluzione di color bruno fu riscaldata all'ebollizione a ricadere per circa tre ore e poi distillata fino a secchezza a b. m.; il residuo di aspetto terroso fu lisciviato a b. m. con poca acqua, in cui rimase in gran parte indisciolto. Si filtrò alla pompa ed il sale potassico dell'azossiderivato rimasto sul filtro

venne stemperato con acido cloridrico diluito (1 : 5); in tal modo la polvere brunastra si trasformò in una massa fioccosa, che fu filtrata alla pompa. Questa sostanza si rivelò insolubile, anche a caldo, in tutti i comuni solventi organici e per la sua purificazione si dovette ricorrere al nitrobenzolo bollente. A tale scopo il prodotto grezzo venne riscaldato all'ebullizione a ricadere prima con alcool e poi con benzolo per liberarlo dalla maggior parte dei prodotti resinosi, indi sciolto nella più piccola quantità possibile di nitrobenzolo bollente, riscaldando con piccola fiamma su rete metallica con letto di amianto; dalla soluzione, filtrata a caldo, l'azossiderivato si separò lentamente sotto forma di polvere cristallina di color grigio bruno. L'analisi del prodotto, lavato ripetutamente sul filtro con benzolo bollente e seccato nel vuoto fino a peso costante, diede numeri concordanti:

trov. %: N 11,8;

per $C_{44}H_{30}O_5N_6$ calc. : 11,6.

Alla determinazione del punto di fusione si osservò che la sostanza imbruniva fortemente verso 235° e fondeva con leggiero sviluppo di gas fra 240 e 247° in un liquido bruno ma limpido. Da gr. 5 di etere si ebbero gr. 1,5 di azossicomposto purificato nel modo anzidetto.

IV. — P-NITROBENZAL-FENILIDRAZONE ED ETERE BENZOILACETICO.

(In collaborazione con VIZZINI CARMELO).

A. – Sintesi dell'etere etilico dell'acido 1.5-difenil-3-paranitrofenilpirazol-4-carbonico.

Il fenilidrazone dell'aldeide p-nitrobenzoica fu preparato aggiungendo a poco a poco la soluzione alcoolica di fenilidrazina (gr. 50) alla soluzione alcoolica di aldeide p-nitrobenzoica (gr. 68). La reazione ha luogo con notevole sviluppo di calore e può anche divenire tumultuosa, provocando un fortissimo spumeggiamento, per cui è necessario operare con soluzioni non molto concentrate ed evitare che la massa si riscaldi fino alla temperatura di ebullizione dell'alcool. Buoni risultati si ottengono anche impiegando una soluzione alcoolica di fenilidrazina aggiunta di acido acetico concentrato (cc. 50 per gr. 50 di base). L'idrazone fu purificato ricristallizzandolo una volta dall'alcool bollente, da cui si separa in lamine di color rosso-granato oscuro con riflessi metallici; esso fonde a 153-154°.

La condensazione di questo idrazone con l'etere benzoilacetico procede con particolare rapidità ed essendo l'etere pirazolico che si genera, pochissimo solubile, anche a caldo, nell'alcool, è facile liberarlo dai prodotti secondari resinosi che anche in questo caso si formano in quantità notevole. I saggi di orientamento dimostrarono che i migliori rendimenti si ottengono operando con miscele di gr. 2 di idrazone, gr. 2 di etere benzoilacetico e gr. 0,20 di cloruro di zinco e riscaldando per trenta minuti a 125-130° in tubi da saggio immersi in bagno di acido solforico conc. Alla massa sciropposa colorata intensamente in rosso-bruno ed ancora calda si aggiunge poi l'eguale volume di alcool, si rimescola fino ad avere un liquido omogeneo e si raccoglie in unica bevuta il contenuto delle varie provette. Il prodotto della reazione si separa rapidamente sotto forma di cristallini pesanti di color rosso, che vengono filtrati alla pompa, lavati sul filtro con alcool, trattati per alcuni minuti con poco alcool bollente per liberarli dalla maggior parte delle impurezze resinose e filtrati nuovamente alla pompa. Per ottenere il prodotto allo stato di chimica purezza si ricorre alla cristallizzazione da un miscuglio di alcool e benzolo: a tale scopo si sospende la sostanza ben polverizzata in alcool (circa 150 c.c. per 10 gr. di prodotto grezzo), ed alla massa, riscaldata all'ebullizione a ricadere, si aggiunge a poco a poco benzolo fino a tanto che la sostanza si scioglie completamente; indi si concentra alquanto la soluzione e si filtra a caldo; per raffreddamento si separano minuti cristalli di color rosso-arancio che all'analisi diedero numeri corrispondenti alla formola dell'etere etilico dell'acido difenil-p-nitrofenilpirazolcarbonico:

trov. %: C 69.9; H 4,8; N 10,4;

per $C_{24}H_{19}O_4N_3$ calc. : 69,7; 4,6; 10,2.

L'etere fonde a 166-167°; è pochissimo solubile nell'alcool anche a caldo; si scioglie facilmente nel benzolo e nel cloroformio tanto a freddo, quanto a caldo; è quasi insolubile nell'etere; poco solubile a freddo nell'acido glaciale, solubile a caldo.

In media il rendimento in etere ammonta, dopo una cristallizzazione, al 50 % della quantità di p-nitrobenzalfenilidrazone impiegata nella sintesi.

Dalle acque benzo-alcooliche della cristallizzazione venne isolato in quantità piccolissima un prodotto secondario rosso-bruno fusibile a 142-145°; l'alcool del trattamento a caldo dell'etere grezzo fornì per concentrazione un'altra piccola porzione di sostanza cristallina in croste rosso-brune che fondeva irregolarmente fra 136 e 140°.

B. – Acido 1.5-difenil-3-paranitrofenilpirazol-4-carbonico.

L'etere etilico sopradescritto (gr. 2) si scioglie già a temperatura ordinaria nell'acido solforico concentrato (gr. 10) e si saponifica completamente, quando la soluzione viene riscaldata a b. m. per circa novanta minuti; dopo raffreddamento si versa il liquido sul ghiaccio sminuzzato e si filtra alla pompa il prodotto che si separa in fiocchi cristallini di color grigio chiaro e che viene purificato trattandolo prima con polvere decolorante in soluzione aloolica bollente e poi cristallizzandolo ripetutamente dall'alcool fino a punto di fusione costante.

L'acido para, a differenza dei suoi isomeri orto e meta, si separa senza alcool di cristallizzazione, come dimostrano i risultati dell'analisi:

trov. %: C 68,4 e 68,6; H 4,2 e 4,0; N 11,0;
per $C_{22}H_{15}O_4N_3$ calc. : 68,6 3,9 10,9.

Nell'alcool l'acido si scioglie poco a freddo, più facilmente a caldo e cristallizza in laminette di splendore madreperlaceo colorate in grigio pallido e fusibili a 248-250° con sviluppo gassoso. È insolubile in acqua tanto a freddo quanto a caldo, quasi insolubile in etere, poco solubile a freddo in cloroformio, più solubile a caldo; nel benzolo è quasi insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo, nell'acido acetico glaciale è poco solubile a freddo, solubile a caldo.

C. – 1.5-Difenil-3-paranitrofenil-pirazolo.

L'acido difenil p-nitrofenilpirazolcarbonico, riscaldato in porzioni di due grammi in tubo da saggio immerso in un bagno di acido solforico, fonde a 260° con sviluppo di anidride carbonica in un liquido denso colorato intensamente in bruno, che per raffreddamento si trasforma in una massa nerastra, amorfa, dura e friabile. Spezzato in mortaio il tubo da saggio e polverizzata la sostanza insieme al vetro, si stemperò il tutto con alcool, si filtrò alla pompa e si estrasse il prodotto con alcool bollente; la soluzione venne poi riscaldata per qualche ora all'ebullizione a ricadere con polvere decolorante, filtrata e concentrata. Per raffreddammento la sostanza si separa in minutissimi cristalli colorati in grigio pallido che vengono ricristallizzati dall'alcool fino al punto di fusione costante 153-155°. L'analisi completa diede numeri perfettamente concordanti con la formola di un difenil-nitrofenilpirazolo:

trov. %: C 73,9; H 4,4; N 12,4;
per $C_{21}H_{15}O_2N_3$ calc. : 73,9; 4,4; 12,3.

In alcool la sostanza si scioglie poco a freddo, facilmente a caldo; è insolubile nell'etere e nell'acido acetico glaciale; nel benzolo e nel cloroformio si scioglie facilmente anche a freddo, nell'acqua è insolubile anche a caldo.

D. – **Azossiderivato dell'acido 1.5-difenil-3-p-nitrofenilpirazol-4-carbonico.**

L'etere etilico fusibile a 166-167°, riscaldato a piccole porzioni per alcuni minuti a ricadere con potassa alcoolica al 5 %, si saponifica e fornisce un acido fusibile a 248-249° identico a quello che si genera per azione dell'acido solforico conc. sullo stesso etere; l'identità fu confermata dal fatto che il prodotto ottenuto con potassa si trasforma per riscaldamento nello stesso 1.5-difenil-3-p-nitrofenilpirazolo fusibile a 153-155°.

In altro senso procede invece la reazione, quando sull'etere etilico si fa agire la potassa alcoolica bollente per tre ore e si distilla poi il solvente a b. m. fino a secchezza; il residuo rossastro della distillazione è costituito dal sale potassico dell'azossiderivato dell'acido difenil-p-nitrofenilpirazolcarbonico misto a piccole quantità di sale potassico del detto acido. La separazione dei due sali si effettua trattando la miscela con poca acqua calda, in cui il sale dell'acido non ridotto è più solubile. Il sale dell'azossiderivato, rimasto indisciolto, viene filtrato alla pompa, lavato sul filtro con acqua e ricristallizzato dall'acqua calda, da cui si separa sotto forma di una polvere cristallina giallognola; data la sua poca solubilità in acqua, anche a caldo, è conveniente decomporlo, stemperandolo direttamente con acido cloridrico diluito; si ottiene così una polvere bruna che costituisce l'azossiderivato allo stato libero e che dopo filtrazione e lavaggio alla pompa viene trattata con acqua bollente per liberarla dal sale potassico rimasto eventualmente indecomposto. Anche questo corpo, come il suo isomero meta precedentemente descritto, si rivelò insolubile nei comuni solventi organici e venne anch'esso purificato cristallizzandolo dal nitrobenzolo bollente, in cui si scioglie abbastanza bene. Si deve però fare rilevare, che la soluzione nitrobenzolica per brusco raffreddamento s'intorbida fortemente e cede il prodotto sotto forma di fiocchi amorfi. La cristallizzazione riesce invece bene operando nel seguente modo: l'azossiderivato, già trattato con alcool bollente per liberarlo dalla maggior parte dei prodotti resinosi che lo inquinano e seccato nel vuoto, viene sciolto in palloncino a fondo rotondo munito di canna ascendente nella quantità conveniente di nitrobenzolo bollente, riscaldando cauta-

mente su rete metallica con letto di amianto; la soluzione calda viene filtrata in un secondo palloncino a fondo rotondo ed il filtrato che subito s'intorbida, viene nuovamente riscaldato all'ebullizione fino a completa limpidezza, avendo cura di lavare col nitrobenzolo che si condensa e ricade, le pareti ed il collo del palloncino che durante la filtrazione si erano ricoperti di liquido torbido; si sospende allora il riscaldamento lasciando il palloncino in quiete sulla stessa rete metallica. In seno al liquido, che rimane perfettamente limpido, si inizia già a caldo la separazione di minutissimi cristalli, la cui quantità aumenta rapidamente; dopo alcune ore si filtra alla pompa e si lava ripetutamente con alcool il prodotto che viene sottoposto ad una seconda cristallizzazione dal nitrobenzolo, operando nel modo anzidetto. Poichè la sostanza bruciava difficilmente in navicella di platino, si eseguì la combustione in navicella di rame, in cui si introduceva la miscela di sostanza e di ossido di rame polveroso. Le analisi diedero numeri concordanti:

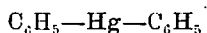
trov. $^0/_0$: C 73,1 e 73,0; H 4,7 e 4,7; N 11,8;
per $C_{44}H_{30}O_5N_6$ calc. : 73,1 4,2 11,6.

L'azossiderivato cristallizza in minutissimi aghi giallognoli lucenti che non fondono fino a 285°.

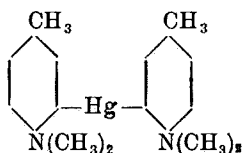
Catania. — Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università. Luglio 1928.

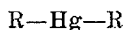
VECCHIOTTI L.— Sulla formazione di un anello eterocilico chiuso da atomi di mercurio. - Nota preliminare.

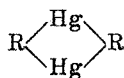
Già molti anni fa, Eugen Dreher e Robert Otto [1], facendo reagire l'amalgama di sodio sopra il bromobenzolo, riuscirono a preparare un composto nel quale un atomo di mercurio tiene legati due gruppi fenilici:

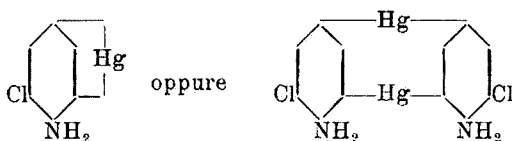
$$C_6H_5—Hg—C_6H_5$$

L. Pesci [2], per azione del tiosolfato sodico sulla dimetil-p-toluidina mercuriata ottenne un composto al quale assegnò la formula seguente:

[1] Ann., 154, 93. [2] Questa Gazzetta, 28, II, 101.

$$\text{CH}_3\text{-}C_6H_3(N(CH_3)_2)\text{—Hg—}C_6H_3(N(CH_3)_2)\text{-CH}_3$$

Nelle mie ricerche ([3]) sull'azione dell'acetato di mercurio sopra le aniline aventi nel nucleo o un residuo di idrocarburo o un radicale alogenico, istituite allo scopo di dedurre delle regole riguardanti la diversa posizione assunta nel nucleo dai singoli gruppi acetomercurici: $(HgC_2H_3O_2)$, ho ottenuto anche io dei composti analoghi a quello preparato da L. Pesci, e che si possono riferire alla formula generale:

$$R—Hg—R$$

Sembrandomi interessante studiare se applicando la stessa reazione ai derivati contenenti due gruppi acetomercurici si possano ottenere composti dello schema generale:

$$R\langle{}^{Hg}_{Hg}\rangle R$$

contenenti anelli chiusi da uno o più atomi di mercurio ([4]) ho fatto reagire il tiosolfato sodico sopra la diacetomercurio orto-cloroanilina α già da me preparata ([5]) e sono in tal modo riuscito ad ottenere un composto, al quale si potrebbe attribuire la formula seguente:

$$Cl\text{-}C_6H_2(NH_2)\langle Hg \rangle \quad \text{oppure} \quad Cl(NH_2)C_6H_2\langle{}^{—Hg—}_{—Hg—}\rangle C_6H_2(NH_2)Cl$$

([3]) Questa Gazzetta, **56**, 482; **58**, 241; **57**, 184; **58**, 235; **58**, 232; **57**, 488.
([4]) Ho in corso altre ricerche miranti per via diversa a raggiungere lo stesso scopo e precisamente sto studiando se sia possibile ottenere composti di questa struttura facendo agire l'amalgama di sodio sopra nuclei benzenici aventi due atomi di bromo in posizione meta ed in posizione orto. ([5]) Questa Gazzetta, **55**, 372.

poichè a causa della assoluta insolubilità del prodotto non ho potuto stabilirne la grandezza molecolare.

La preparazione fu condotta nel modo seguente:

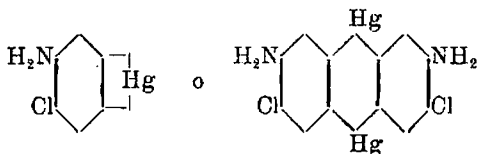
Gr. 2 di diacetomercuriato orto-cloro-anilico α ripetutamente purificata furono spappolati con una soluzione al 50 % di tiosolfato sodico più volte cristallizzato e purissimo.

Dopo qualche ora di riposo ottenni per riscaldamento una massa semigenatinosa che stesi su di un piatto poroso per farla seccare e quindi sospesi in acqua distillata, feci bollire, filtrai ed infine lavai con alcool caldo.

Questa sostanza non fonde ma si scompone a 200° e data la sua insolubilità non mi è stato possibile nè purificarla nè determinare la grandezza molecolare. Del composto greggio non ho potuto ottenere dati analitici corrispondenti esattamente a quelli teorici, ma tuttavia da essi si può con una certa probabilità dedurre che al composto spetti la formula bruta C_6H_4NClHg oppure l'altra $C_{12}H_8N_2Cl_2Hg_2$ corrispondenti rispettivamente alla formula di costituzione già ricordate.

Sottoponendo poi alcuni grammi di biacetomercurio-orto-cloro-anilina β [6] all'azione del solfato sodico purissimo ed in soluzione al 50 % a freddo e prolungando l'azione per la durata di 24 ore, ho ottenuto dopo un debole riscaldamento alla fine una sostanza giallastra semigenatinosa che lavai prima con acqua calda e poi con alcool all'ebollizione. Non essendo solubile in nessun solvente, non ho potuto stabilirne la grandezza molecolare, nè ottenerla pura tanto da avere dei dati analitici soddisfacenti.

In ogni modo dall'analisi effettuata, si può anche qui desumere con una certa probabilità che al composto spetti la formula bruta C_6H_4NClHg o l'altra $C_{12}H_8N_2Cl_2Hg_2$ e le rispettive formule di costituzione:

H_2N — Hg — Cl   o   Hg / H_2N — NH_2 / Cl — Cl / Hg

La sostanza non fonde ma si scompone a 160°.

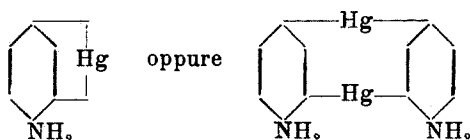
Per estendere ad altri composti queste ricerche, ho trattato con una soluzione al 50 % di tiosolfato sodico purissimo una certa quantità di

[6] Cfr. *Vecchiotti* e *Michetti*, questa Gazzetta, **44**, **34**.

diacetomercurioanilina parimenti purificata (7) facendo avvenire la reazione a caldo e per la durata di parecchie ore, ho ottenuto una sostanza semigelatinosa bianca insolubile in tutti i solventi che incomincia a decomporsi già a 162° per fondere poi a 184°. Data la sua insolubilità assoluta non mi è stato possibile determinare la sua grandezza molecolare nè portarla al grado di purezza necessaria per avere dati analitici esattamente concordanti con i teorici.

In ogni modo dalle analisi effettuate ritengo di poter con grande probabilità attribuire al composto in questione la formula bruta C_6H_5NHg oppure l'altra $C_{12}H_{10}N_2Hg_2$ e la formula di struttura:

Hg oppure Hg Hg

NH_2 NH_2 NH_2

Ho in corso anche delle reazioni basate sull'azione dell'amalgama di sodio su composti formati da un nucleo benzenico alogenato e contenente contemporaneamente una catena laterale anch'essa alogenata alla estremità.

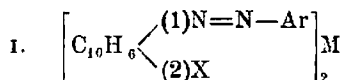
Pubblico ora la presente nota per prendere data e per riserbarmi la continuazione dello studio di questo argomento, sul quale mi propongono di riferire ulteriormente.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Giugno 1928.

(7) Cfr. *Vecchiotti*, questa Gazzetta, **44**, 34.

CRIPPA G. B. — Nuovo contributo alla conoscenza dei complessi metallici nella serie degli o-amino-e o-ossiazoderivati.

Lo studio dei complessi metallici ottenuti dagli-o-amino e o-ossiazoderivati [1]:

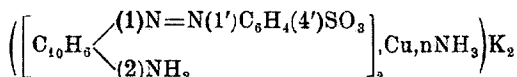
$$\text{I.}\quad \left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)N{=}N{-}Ar\\ \diagdown(2)X\end{matrix}\right]_2 M$$

(Ar: radicale arilico; M: Cu, Ni, CO; X: NH_2, OH) fu continuato ricercando se la presenza di sostituenti diversi, specialmente negativi, introdotti nel nucleo arilico esercitasse particolare influenza sulla formazione di tali complessi e se sostituendo l'idrogeno ossidrilico degli ossiazocomposti, ad es., con un alchile, il collegamento col metallo fosse ancora possibile.

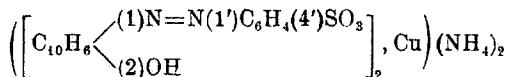
Per quanto riguarda la prima parte delle ricerche, furono sottoposti all'azione del metallo direttamente, o del suo solfato ammoniacale, secondo i casi, le arilazonaftilamine e gli arilazonaftoli contenenti l'ossidrile fenolico, il nitrogruppo, l'acetile ed il gruppo solfonico, e si sono tratte le conclusioni che seguono.

L'ossidrile fenolico influenza sfavorevolmente la reazione; infatti i complessi derivanti dal p.ossifenilazo-β-naftolo si formano con difficoltà e gli analogni che dovrebbero provenire dalla p.ossifenilazo-β-naftilamina non si ottengono affatto. Invece il gruppo acetilico ed il nitrogruppo non ostacolano la formazione dei complessi che hanno luogo con facilità, salvo nel caso dei complessi cobaltosi, ciò che è da riferirsi non al sostituente, ma alla natura del metallo, in conformità a quanto ebbi già ad osservare per altri termini. Quando è presente il gruppo solfonico si manifestano casi singolari dai quali non si può per ora trarre un'unica conclusione e che vertono sui seguenti fatti: nel gruppo degli aminoazoderivati solfonici fu possibile isolare il solo complesso cuprico il quale però mostra caratteri diversi dagli analoghi ottenuti partendo dagli ordinari aminoazoderivati, l'atomo di rame è qui unito come negli altri casi con due molecole dell'aminoazoderivato, ma la struttura del

(1) Questa Gazzetta, 57, 593 e note precedenti.

complesso risulta più complicata per l'aderenza di n gruppi NH_3, in modo poco stabile, almeno parzialmente. Il corpo ottenuto, ad es., dal sale potassico dell'acido solfonico della fenilazo-β-naftilamina può essere rappresentato nel seguente modo schematico:

$$\left(\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')SO_3\\ \diagdown(2)NH_2\end{matrix}\right]_2,Cu,nNH_3\right)K_2$$

Dall'acido p.solfonico del fenilazo-β naftolo si perviene ad un complesso in cui non vi sono gruppi NH_3 aderenti coordinativamente e che è da considerarsi un sale di ammonio così rappresentabile:

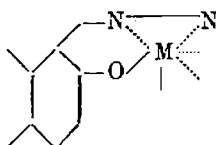
$$\left(\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')SO_3\\ \diagdown(2)OH\end{matrix}\right]_2,Cu\right)(NH_4)_2$$

Invece i tentativi per avere dallo stesso acido il complesso col nichelio hanno portato alla formazione di sostanze che risultano diverse da prova a prova, apparendo a volta a volta di color giallo oro, rosso rubino, nero o verde; si ricavano in quantità piccole e sono in generale alterabili alla luce e all'aria; le condizioni nelle quali si sono formate, sebbene si sia sperimentato tenendo conto di pesi, temperature e tempo non furono più realizzabili agli effetti di ottenere costantemente uno dei composti apparsi. Un riesame di questo fenomeno si prospetta interessante.

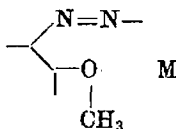
La seconda parte delle ricerche, sopra accennata, aveva uno scopo più direttamente in attinenza col problema della configurazione molecolare da assegnarsi a questo tipo nuovo di complessi. Le proprietà generali di questi corpi, la stretta analogia tra i derivati delle due serie rispettivamente delle azonaftilamine e degli azonaftoli, nella prima delle quali si perviene ai complessi per azione diretta della polvere metallica in mezzo indifferente, fanno ritenere che la molecola organica partecipi nella sua integrità alla formazione in senso coordinativo del complesso.

Io mi auguravo di eliminare un eventuale dubbio che può sorgere quando si pongano in relazione i complessi degli ossiazoderivati col tipo di complessi noti, quali ad es., il derivato cobaltico del 2.naftochinon-1.ossima [2] oppure i sali complessi interni che forma l'8.ossi-

[2] *G. T. Morgan* e *J. D. Main Schmidt*, Journ. Chem. Soc., **119**, 704 (1921).

chinolina [3] e cioè che l'idrogeno ossidrilico si distacchi dalla molecola organica e il legame col metallo si formi per mezzo di una valenza ordinaria, mentre le valenze secondarie si dirigerebbero agli atomi di azoto:

N—N, O, M

Un comportamento analogo sembrerebbe meno probabile nel caso degli aminoazoderivati. In ogni modo poichè l'analisi elementare riesce impotente a risolvere la questione occorre rivolgersi a mezzi indiretti. A me sembrava indicato quello di studiare il comportamento degli eteri degli arilazo-β-naftoli [4]. Se tali corpi avessero reagito in modo analogo agli arilazo-β-naftoli la questione sarebbe stata risolta senz'altro in senso favorevole alla forma coordinativa; sfortunatamente non ho potuto mettere in evidenza la formazione di tali composti. Tuttavia non ritengo che questo fatto negativo debba costringere ad abbandonare la concezione che i complessi degli ossiazoderivati provengano per semplice addizione delle due molecole organiche con un atomo metallico. Infatti, ammettendo che il legame tra l'ossidrile ed il metallo sia covalente, il risultato negativo si può interpretare nel senso che la presenza del gruppo sostituente l'idrogeno, ad es., il metile, abbia a captare dall'ossigeno una tale porzione di affinità — certamente maggiore di quella che richiede l'idrogeno — per cui l'atomo metallico non trovi sufficiente residuo di valenza per formare un collegamento abbastanza stabile:

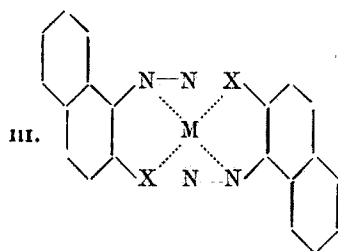
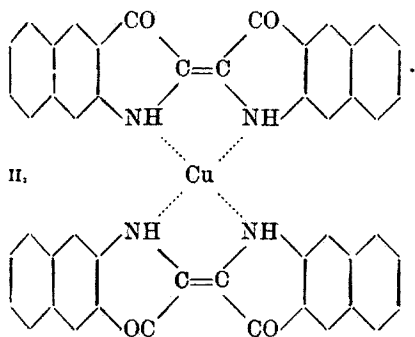
N=N—, —O, M, CH_3

Rimaneva la speranza di risultati positivi in una prova inversa, vale a dire nel tentativo di eterificare il complesso già formato, ma a questo riguardo si dovette constatare che nel processo di eterificazione il complesso viene scisso.

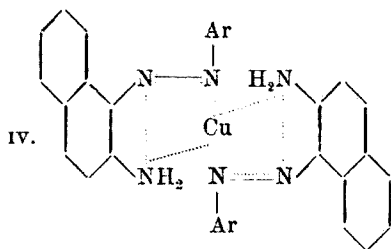
Intendo riprendere il problema studiando opportuni derivati degli aminoazocomposti per sostituzione di entrambi gli atomi di idrogeno aminici.

[3] *Bargellini G.* e *Bellucci I.*, questa Gazzetta, **53**, 605 (1903). [4] *Weinberg*, Ber., **20**, 3177 (1887); *G. Charrier* ed *A. Ferreri*, questa Gazzetta, **37**, (II), 471 (1907).

Quanto alla natura e distribuzione dei legami, ferma restando la validità della formula schematica (I), si può in modo semplice rappresentare la molecola imaginando che l'atomo metallico vi si trovi al centro e che sia collegato alle due molecole organiche per sole valenze parziali. Una configurazione conforme a questo criterio può essere messa in relazione con quella assegnata da K. Kunz e W. Stuhlinger ([5]) ad un complesso del rame con l'indaco, dove non è presente alcun ordinario jone negativo, in cui i carbonili non prendono parte ai legami, come gli autori hanno dimostrato con opportune sostituzioni, e finalmente in cui due molecole d'indaco partecipano integralmente alla formazione del complesso (II). Evidenti analogie, sebbene in senso lato, s possono riscontrare fra questo e i complessi degli azoderivati, ai quali, in relazione, si potrebbe assegnare, in generale, la formola (III):

II. CO CO C=C NH NH Cu NH NH C=C OC CO

III. N—N X M X N—N

in cui la stabilità si spiegherebbe, conformemente alle vedute di Tschugaeff ([6]) con la presenza di due anelli pentatomici che includono il metallo. La proprietà dei complessi aminocuprici di trasformarsi facilmente nei corrispondenti triazoli si potrebbe spiegare assegnando loro la struttura (IV):

IV. Ar N—N H_2N Cu NH_2 N—N Ar

([5]) Ber., **58**, 1860 (1925); vedasi anche: *K. Kunz* ed *A. J. Kress*, Ber., **60**, 367 (1927). ([6]) J. Prakt. chem., **75**, 153.

Infatti al momento della demolizione del complesso e della deidrogenazione dell'aminoazoderivato si troverebbe indebolito il doppio legame azoico e costituito invece fra l'azoto aminico e quello più prossimo del gruppo azoico un legame che da covalente si trasformerebbe in ordinario. Questo punto di vista interpreta in modo molto soddisfacente la funzione catalitica che ha il rame nella trasformazione degli o.aminoazoderivati in triazoli (7).

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con F. Vicini, G. Levi e A. Mangano).

Per la preparazione dei complessi qui studiati si hanno due metodi: l'uno, che indicheremo per brevità (A), consiste nel trattare l'azoderivato col solfato ammoniacale del metallo, l'altro (B) nel fare agire sull'azoderivato direttamente il metallo in polvere fina (8).

PROVE SUL P.OSSIFENILAZO-β-NAFTOLO.

NICHELIO. Metodo *A*) : *Nichelo-di-p.ossifenilazo-β-naftolo* $[OH(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')OH]_2Ni$; p. f. sopra i 300° ; con acido acetico si decompone dando l'azoderivato di partenza; stabile all'azione degli alcali ; sostanza di color bruno scuro difficilmente purificabile e non cristallizzabile.

RAME. Metodo *A*) : *Cupri-di-p.ossifenilazo-β-naftolo* $[OH(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')OH]_2Cu$; p. f. 245° ; corpo di color marrone scuro, non cristallizzabile.

COBALTO. Risultato negativo.

PROVE SULLA P.OSSIFENILAZO-β-NAFTILAMINA.

Nessun risultato positivo, sia operando col metodo *A*) che con quello *B*).

(7) *G. B. Crippa*, questa Gazzetta, 55, 706 (1925). (8) Per la modalità di questi due metodi e per la loro scelta, vedasi: questa Gazzetta, 57, 498 (1927).

PROVE SUL P.ACETILFENILAZO-β-NAFTOLO (9).

NICHELIO. Metodo *A*): *Nichelo-di-p.acetilfenilazo-β-naftolo* $[OH(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')COCH_3]_2Ni$; p. f. sopra i 300°, resa 75 % circa, proprietà comuni agli altri termini, color verde bruno.

RAME. Metodo *A*): *Cupri-di-p.acetilfenilazo-β-naftolo* $[OH(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')COCH_3]_2Cu$; p. f. sopra i 300°; resa 35 % circa, colore mattone scuro.

COBALTO. Metodo *A*), in presenza di cloruro di ammonio: *Cobalto-di-p.acetilfenilazo-β naftolo* (?) $[OH(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')COCH_3]_2Co$; p. f. 275°, finissima polvere di color nero.

PROVE SULLA P.ACETILFENILAZO-β-NAFTILAMINA.

RAME. Metodo *A*): *Cupri-di-p.acetilfenilazo-β-naftilamina* $[NH_2(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')COCH_3]_2Cu$; p. f. 210°, colore nero.

NICHELIO E COBALTO. I due complessi corrispondenti si ottengono con facilità, applicando il metodo *B*); sono belle sostanze cristalline, l'una di color verde e l'altra viola; la loro descrizione si trova in altra nota (10).

PROVE SULL'O-NITROFENILAZO β-NAFTOLO.

NICHELIO. Metodo *A*): *Nichelo-di-o.nitrofenilazo-β-naftolo* $[OH(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(2')NO_2]_2Ni$; p. f. 294°; resa 50 %, colore nero con tendenza al verde.

RAME. Metodo *A*): *Cupri di-o.nitrofenilazo-β-naftolo* $[OH(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(2')NO_2]_2Cu$; p. f. 263°, resa 50 % circa; color verde bruno.

COBALTO. Risultato negativo.

PROVE SUL M.NITROFENILAZO-β-NAFTOLO.

NICHELIO. Metodo *A*): *Nichelo di-m.nitrofenilazo-β-naftolo* $[OH(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(3')NO_2]_2Ni$; fonde sopra i 300°; resa 60 %; colore verde scuro.

(9) Vedasi pag. 725. (10) Questa Gazzetta, 57, 23 - 25 (1927).

RAME. Metodo *A*): *Cupri-di-m.nitrofenilazo β-naftolo* $[OH(2)C_{10}H_6(1)N=$ $=N(1')C_6H_4(3')NO_2]_2Cu$; p. f. 295°, resa 80 % circa ; sostanza di colore marrone chiaro con tendenza al rosso.

COBALTO. Il complesso non è isolabile.

PROVE SUL P.NITROFENILAZO-β-NAFTOLO.

NICHELIO. Metodo *A*) : *Nichelo-di-p.nitrofenilazo-β-naftolo* $[OH(2)C_{10}$ $H_6(1)N=N(1')C_6H_4(4')NO_2]_2Ni$; fonde oltre i 300°, resa 80 % circa ; colore grigio scuro.

RAME. Metodo *A*): *Cupri-di-p.nitrofenilazo-β-naftolo* $[OH(2)C_{10}H_6(1)N=$ $=N(1')C_6H_4(4')NO_2]_2Cu$ fonde sopra i 300°, resa 85 % circa ; color caffè.

COBALTO. Risultato negativo.

PROVE SULLA O.NITROFENILAZO-β-NAFTILAMINA.

NICHELIO. Metodo *A*) : *Nichelo-di-o.nitrofenilazo-β-naftilamina* $[NH_2$ $(2)C_{10}$ $H_6(1)N=N(1')C_6H_4(2')NO_2]_2Ni$; p. f. 250°, resa 35 % circa, aspetto cristallino, color nero verdastro.

RAME. Risultato incerto : nelle migliori condizioni di preparazione, il complesso corrispondente appare quale una sostanza di colore verde scuro che fonde a 260°.

COBALTO. Metodo *B*) : Il complesso che si ottiene concentrando il liquido anilinico nel quale ebbe luogo la reazione si mostra impuro e difficilmente purificabile.

PROVE SULLA M.NITROFENILAZO-β-NAFTILAMINA.

NICHELIO. Metodo *A*) : *Nichelo-di-m.nitrofenilazo-β-naftilamina* $[NH_2$ $(2)C_{10}$ $H_6(1)N=N(1')C_6H_4(3')NO_2]_2Ni$; p. f. 258°, resa 60 % circa, colore nero con tendenza al verde.

RAME. Metodo *A*) : *Cupri-di-m.nitrofenilazo-β-naftilamina* $[NH_2(2)C_{10}$ $H_6(1)N=N(1')C_6H_4(3')NO_2]_2Cu$; p. f. 209°, resa 45 % circa, color bruno.

COBALTO. Metodo *B*) : *Cobalto-di-m.nitrofenilazo-β-naftilamina* $[NH_2$ $(2)C_{10}H_6(1)N=N(1')C_6H_4(3')NO_2]_2Co$; fonde oltre i 300° ; microcristalli di color verde scurissimo.

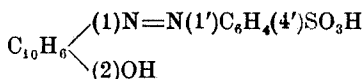
PROVE SULLA P.NITROFENILAZO-β-NAFTILAMINA.

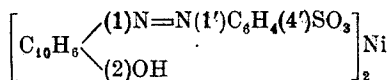
NICHELIO. Metodo *A*): *Nichelio-di-p.nitrofenilazo β-naftilamina* $[NH_2(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')NO_2]_2Ni$; p. f. 290°, resa 40 %; sostanza microcristallina di color verde scuro.

RAME. Metodo *A*): *Cupri-di-p.nitrofenilazo-β-naftilamina* $[NH_2(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')NO_2]_2Cu$; p. f. 236°, resa 60 %; bei cristalli di color marrone con riflessi d'oro.

COBALTO. Metodo *A*): *Cobalto-di-p.nitrofenilazo-β-naftilamina* $[NH_2(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')NO_2]_2Co$; p. f. sopra i 300°, resa molto scarsa, aghi di color verde.

PROVE SULL'ACIDO P.NITROFENILAZO-β-NAFTILAMINA.

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')SO_3H\\(2)OH\end{cases}$$

NICHELIO. Metodo *A*): Facendo agire su questo azoderivato il solfato ammoniacale di nichelio si ottengono in piccole quantità, sia dal liquido di filtrazione, sia direttamente come residuo insolubile, sostanze diverse contenenti il metallo, taluna delle quali poco stabile. Uno di questi corpi si ebbe identico in due prove distinte, e si potè sottoporre all'analisi in condizioni di relativa purezza; tale complesso venne preparato nel seguente modo: gr. 2 dell'acido solfonico del fenilazo-β-naftolo si sospesero in 40 cc. di alcool e all'ebollizione si aggiunse una soluzione di gr. 6 di solfato di nichelio in cc. 6 di acqua aggiunti di cc. 10 di ammoniaca; si fece bollire per un'ora e poi si filtrò a caldo; nel filtrato si ebbe il corpo cristallizzato in microscopiche tavolette di color verde che all'osservazione macroscopica si presentano in una massa nera verdastra. A questo corpo si potrebbe assegnare, con riserva, la costituzione di un vero sale complesso interno:

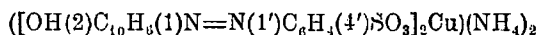
$$\left[C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')SO_3\\(2)OH\end{cases}\right]_2Ni$$

trov. %: N 8,70; Ni 8,94.

per $C_{32}H_{22}O_8N_4S_2Ni$ calc. : 7,83; 8,23.

Si ritiene che i risultati poco concordanti dipendano dal grado non perfetto di purezza del composto piuttosto che da valori da calcolarsi

per una formola diversa; in ogni modo si spera di poter riprendere in esame questo prodotto unitamente agli altri complessi metallici di questo gruppo.

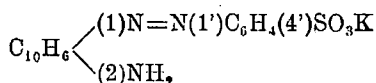
RAME. Metodo *A*): Si ha formazione di un complesso metallico il quale sviluppa ammoniaca per riscaldamento a temperatura piuttosto elevata (120-150°) o in ambiente alcalino per potassa; a questo corpo si ritiene assegnabile la formola:

$$([OH(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')SO_3]_2Cu)(NH_4)_2$$

trov. %: N 11,24; Cu 8,29.
per $C_{32}H_{30}O_8N_6S_2Cu$ calc. : 11,14; 8,42.

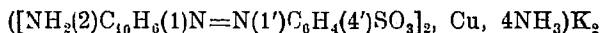
È una sostanza bruna poco solubile in acqua, insolubile negli ordinari solventi.

COBALTO. Metodo *A*): Risultato incerto.

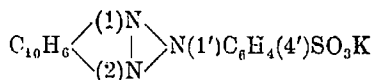
PROVE SUL SALE POTASSICO DELL'ACIDO P.SOLFONICO DELLA FENILAZO-β-NAFTILAMINA:

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')SO_3K\\(2)NH_2\end{cases}$$

NICHEL e COBALTO. Nessun risultato positivo.

RAME. Metodo *A*): Si ottiene un complesso in pagliette chiare lucenti. A questo corpo, che per debolissimo riscaldamento cede ammoniaca, è da attribuirsi la formola:

$$([NH_2(2)C_{10}H_6(1)N{=}N(1')C_6H_4(4')SO_3]_2, Cu, 4NH_3)K_2$$

trov. %: N 16,30; Cu 7,77.
per $C_{32}H_{36}O_6N_{10}S_2K_2Cu$ calc. : 16,25; 7,37.

Per prolungata ebollizione in acqua questo complesso dà luogo al sale potassico dell'acido p.solfonico del N.fenil-1.2.naftotriazolo [11]:

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)N\\ \quad | \\(2)N\end{cases}\!\!\!>N(1')C_6H_4(4')SO_3K$$

[11] *O. N. Witt* e *G. Schmitt*, Ber. **27**, 2375 (1894); *Oehler*, D. R. P. 107498, Frdl V, 635.

sostanza che cristallizza dall'acqua in lunghi aghi incolori che si decompongono senza fondere.

trov. %: N 11,80.

per $C_{16}H_{10}O_3N_3SK$ calc. : 11,57.

Analogamente si ottiene il complesso derivante dal sale sodico dell'acido p.solfonico della fenilazo-β-naftilamina.

Invece partendo direttamente dall'acido p.solfonico della fenilazo-β-naftilamina che viene trattato con solfato di rame ammoniacale in eccesso di ammoniaca, non si riesce a separare il complesso corrispondente, ma si arriva all'acido p.solfonico del triazolo.

Azione degli ammoniacali sopra gli eteri degli azossiderivati.

I solfati ammoniacali dei metalli che dànno luogo ai complessi di questo tipo, particolarmente quello di nichelio, vennero fatti agire sopra l'etere metilico del fenilazo-β-naftolo e sopra gli eteri metilico ed etilico del p.acetilfenilazo-β-naftolo, ma non fu possibile in nessun caso ottenere la formazione del complesso.

I tentativi di eterificazione dei complessi già formati riuscirono vani avendo luogo, come si è detto nella parte generale, scissione del complesso stesso.

Preparazione del p.acetilfenilazo-β-naftolo e derivati.

Il p.acetilfenilazo-β-naftolo, che non si trova descritto nella bibliografia e che venne impiegato nella ricerca sopra menzionata, si prepara copulando il sale di diazonio ottenuto dal p.aminoacetofenone, col fenilazo-β-naftolo in soluzione di idrato sodico. Pochissimo solubile in alcool, cristallizza dall'acido acetico in aghi rossi con riflessi dorati : p. f. 180°.

trov. %: N 9,72.

per $C_{18}H_{14}O_2N_2$ calc. : 9,65.

Ossima: aghi rosso chiari, p. f. 234-235°. *Fenilidrazone:* aghi color marrone, p. f. 165°. *Semicarbazone:* cristalli marrone con riflessi verdi, p. f. oltre i 300°.

L'*etere metilico del p.acetilfenilazo-β-naftolo* si ottiene per azione del solfato di metile e si ha, cristallizzato dall'alcool, in aghi rosso cupo che fondono a 134°-135°.

L'*ossima* corrispondente si ha in minuti cristalli rossi che fondono a 250°; il *fenilidrazone* in cristalli microscopici rossi che fondono a 87°-88° e il *semicarbazone* in cristalli pure rossi, ottenuti dall'alcool, e che fondono a 210°.

L'etere etilico del p.acetilfenilazo-β-naftolo, che si ottiene analogamente facendo agire il solfato di etile, è una sostanza molto solubile in alcool etilico, benzolo, xilolo, meno in alcool metilico dal quale cristallizza in piccole scaglie rosso rubino; p. f. 102°.

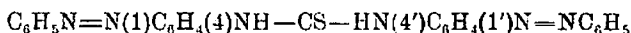
Ossima corrispondente: cristalli rossi, p. f. 161-162°. *Fenilidrazone:* cristalli rosso scuro, p. f. 64°. *Semicarbazone:* dall'alcool massa cristallina color rosso mattone, p. f. 190°.

Pavia. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Luglio 1928.

CRIPPA G. B. — Tiouree nella serie degli azoderivati.

Mentre la conoscenza delle fenil- e naftiltiouree ottenute dalle ordinarie amine aromatiche è molto estesa, scarsissime notizie si hanno delle tiouree nella serie degli azoderivati. G. Berju [1] facendo agire sul p.aminoazobenzolo l'isosolfocianato di fenile ottenne due corpi, l'uno dei quali risultò essere l'azobenzolmonofeniltiourea e l'altro venne individuato quale tiocarbamidoazobenzolo, che si può imaginare proveniente dal primo per successiva azione del p.aminoazobenzolo. In tempo più recente E. Bolser e B. Hartshorn [2] in una interessante nota sulle fenilentiouree, e alla quale mi riferirò più innanzi, accennano incidentalmente all'azobenzen-p-tiourea ed a relative ricerche infruttuose.

Null'altro si trova nella bibliografia sull'argomento. Per colmare questa lacuna io mi sono proposto di preparare alcune tiouree di azoderivati sottoponendo all'azione del solfuro di carbonio gli aminoazocomposti. La condensazione del p.aminoazobenzolo col solfuro di carbonio decorre molto facilmente e porta al 4,4'-tiocarbamidoazobenzolo:

$$C_6H_5N{=}N(1)C_6H_4(4)NH{-}CS{-}HN(4')C_6H_4(1')N{=}NC_6H_5$$

la cui identità col corpo descritto dal Berju è dimostrata sia per la coincidenza delle proprietà fisiche, quanto per la sua trasformazione in 4,4'-carbamidoazobenzolo ottenuto dallo stesso Berju applicando al

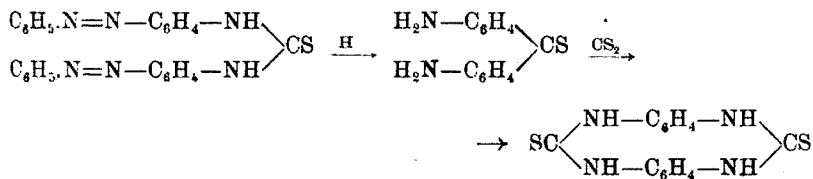
(1) Ber., 17, 1404 (1884). (2) Am. Chem. Soc, 45, 2349 (1923).

p.aminoazobenzolo la reazione di Hoffmann [3] per il passaggio ai carbamidoderivati mediante il fosgene, e separato più tardi da Passerini [4] fra i prodotti di ossidazione del p.isonitrilazobenzolo [4].

La facilità di preparazione del 4,4'-tiocarbamidoazobenzolo mi ha permesso di recare una conferma indiretta alle conclusioni di E. Bolser e B. Hartshorn [5] relative ai prodotti di condensazione della p.fenilendiamina col solfuro di carbonio. Questi autori hanno rilevato che la reazione procede in due tempi nel primo dei quali si forma p,p'-diaminodifeniltiourea, e nel secondo questo corpo si trasforma in difenilenditiourea, mentre non vi è una formazione evidente di fenilentiourea la cui esistenza era ammessa dai chimici che si occuparono in precedenza di questo argomento [6].

La riduzione del 4,4'-tiocarbamidoazobenzolo mi ha portato ad ottenere, sia pure in piccole quantità e con difficoltà, la p,p'-diaminodifeniltiourea e da questa per azione del solfuro di carbonio sono pervenuto alla difenilenditiourea:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N{=}N{-}C_6H_4{-}NH \\ C_6H_5.N{=}N{-}C_6H_4{-}NH \end{matrix}\Big\rangle CS \xrightarrow{H} \begin{matrix} H_2N{-}C_6H_4 \\ H_2N{-}C_6H_4 \end{matrix}\Big\rangle CS \xrightarrow{CS_2}$$

$$\rightarrow SC\Big\langle\begin{matrix} NH{-}C_6H_4{-}NH \\ NH{-}C_6H_4{-}NH \end{matrix}\Big\rangle CS$$

che risulta identica al prodotto insolubile che si ha nella condensazione della p.fenilendiamina col solfuro di carbonio, al quale prodotto è dunque da assegnarsi la formula paraciclica dimera e non quella monomera di fenilentiourea.

Devo aggiungere che i citati autori pervengono allo stesso corpo dal p.isotiocianato di azobenzolo in un processo di riduzione al quale fa seguito la immediata polimerizzazione del p.isotiocianato di anilina che non è isolabile.

Dopo i risultati soddisfacenti avuti nella preparazione del 4,4'-tiocarbamidoazobenzolo, che per essere già noto forniva elemento di controllo sulla validità del metodo, estesi il processo alle 1-arilazo-4.aminonaftaline pervenendo alle arilazotiocarbamidonaftaline, gruppo di tiouree affatto nuovo.

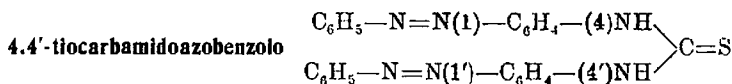
(3) **Ann.**, **70**, 138 (1848). (4) **Questa Gazzetta, 50** (II), 342. (5) **Loc. cit**
(6) *E. Lellemann*, **Ann., 221** (1883); *Gucci*, questa **Gazzetta, 23** (I), 295 (1893).
(7) *W. Noetzel e Co.*, **Ber., 24**, **R.** 849 (1891).

Il solfuro di carbonio agisce anche direttamente sugli o.aminoazoderivati sia della serie del benzolo, che di quelle della naftalina, ma la velocità di reazione è piccolissima, i corpi che si ottengono hanno aspetto diverso da quello dei corrispondenti isomeri para e sono difficilmente purificabili. Qui l'influenza dell'azogruppo in posizione orto è evidente ancorchè non precisabile dal punto di vista della distribuzione dei legami. I dati analitici portano ad ammettere che la condensazione avvenga molecola a molecola; la grande facilità secondo cui i due gruppi funzionali in posizione orto possono dar luogo a chiusura di nucleo giustifica l'ipotesi che si possano stabilire legami, almeno con valenze parziali, a formare gruppi anellari.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con G. Faini).

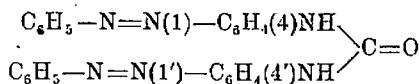
4.4'-tiocarbamidoazobenzolo

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}N{=}N(1){-}C_6H_4{-}(4)NH \\ C_6H_5{-}N{=}N(1'){-}C_6H_4{-}(4')NH \end{matrix} \Big> C{=}S$$

Preparazione. — Gr. 6 di p.aminoazobenzolo cristallizzato dall'alcool si sciolgono in cc. 90 di alcool a cui si aggiungono a freddo cc. 60 di solfuro di carbonio e si sottopone il liquido ad ebollizione per circa 15 ore. Il prodotto della reazione costituito dal 4.4'-tiocarbamidoazobenzolo, insolubile nel mezzo reagente, si raccoglie a pompa e si lava abbondantemente con alcool ed etere. È un corpo di color giallo chiaro, insolubile in acqua, pochissimo negli ordinari solventi, solubile invece in piridina, ed in nitrobenzolo dai quali si può avere cristallizzato; la chinolina lo scioglie in notevole quantità anche a freddo; su coccio si decompone dopo fusione emanando fumi gialli con particolare odore, p. f. 202°.

trov. %: S 7,60.

per $C_{25}H_{20}N_6S$ calc. : 7,34.

Ossidazione. — Questa tiourea viene trattata a temperatura ordinaria con una miscela di acido acetico e peridrolo e la sospensione lasciata a sè lungamente in recipiente chiuso. Il prodotto, raccolto e seccato. cede allo xilolo una sostanza che fonde, dopo alcune cristallizzazioni, a 270-271°, non contiene zolfo e si mostra identica al 4,4'-carbamidoazobenzolo:

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}N{=}N(1){-}C_6H_4(4)NH \\ C_6H_5{-}N{=}N(1'){-}C_6H_4(4')NH \end{matrix} \Big> C{=}O$$

L'ossidazione della tiourea con questo stesso mezzo non dev'essere condotta a temperature superiori a quella ambiente, sebbene possa sembrare che la reazione ne sia accelerata; col riscaldamento si perviene ad una sostanza bruna a punto di fusione più elevato, esente da zolfo, e sulla cui natura non vennero fatte indagini, probabilmente si tratta di un carbamidoazossiderivato, ammesso che l'azione ossidante dell'acido peracetico si eserciti anche sull'azogruppo.

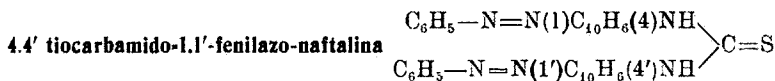
Il 4,4'-carbamidoazobenzolo si può avere anche impiegando come mezzo di ossidazione l'ossido giallo di mercurio in sospensione alcoolica, all'ebollizione.

Riduzione. — Gr. 15 di tioacarbamidoazobenzolo in polvere fina, sospesi in acido acetico, si riducono a caldo con 40 gr. di polvere di zinco che si aggiungono a piccole quantità agitando continuamente. Ad operazione finita si mantiene il sistema a temperatura vicina all'ebollizione per circa un'ora, si neutralizza perfettamente la massa con una soluzione satura di carbonato sodico e si filtra; nelle acque di filtrazione si riscontra la presenza di anilina con la nota reazione dell'ipoclorito sodico; il residuo, reso perfettamente asciutto e poi macinato, si estrae con alcool ripetutamente, il liquido di estrazione si concentra e quindi si diluisce con acqua; la sostanza che si separa, cristallizzata da una miscela di acqua ed alcool, di color quasi bianco, fonde a 226° e corrisponde alla p,p'-diaminodifeniltiourea. Resa scarsissima.

La p,p'-diaminodifeniltiourea così ottenuta e sciolta in alcool viene fatta bollire con solfuro di carbonio per 12 ore, e il prodotto di condensazione trattato con acido cloridrico diluito a freddo, poi con alcool bollente, filtrato a pompa, lavato sul filtro con acqua bollente ed viene infine seccato.

Questo corpo fonde a 285° corrispondentemente alla difenilenditiourea.

4.4' tiocarbamido-1.1'-fenilazo-naftalina

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5-N{=}N(1)C_{10}H_6(4)NH \\ C_6H_5-N{=}N(1')C_{10}H_6(4')NH \end{matrix}\right\rangle C{=}S$$

È il termine fondamentale del gruppo delle azotiouree nella serie della naftalina e la sua formazione ha luogo col processo descritto al caso precedente, ma con velocità minore. È una sostanza gialla che fonde a 165° e presenta gli stessi caratteri di solubilità del tiocarbamidoazobenzolo:

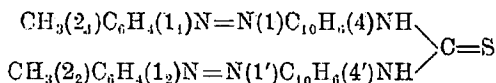
trov. %: S 6,15.
per $C_{33}H_{24}N_6S$ calc. : 5,97.

Questa arilazonaftilurea per prolungata ebollizione con acido acetico subisce una trasformazione dopo la quale si può riconoscere la fenilazo-β-naftilamina di partenza ed isolare, in quantità piuttosto piccole, una sostanza di color verde, contenente zolfo, e sulla quale non si sono fatte almeno per ora, particolari ricerche.

4,4'-tiocarbamido-1,1'tolilazonaftaline.

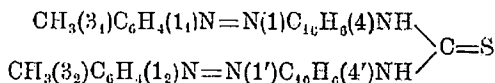
Condensando con solfuro di carbonio rispettivamente l'o-m- e p-tolilazo-4.naftalina si ottengono rispettivamente le seguenti tiouree:

4,4'-tiocarbamido-1,1' ortotolilazo-naftalina (p. f. 160°):

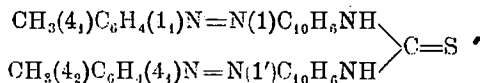
$$\begin{matrix} CH_3(2_1)C_6H_4(1_1)N{=}N(1)C_{10}H_6(4)NH \\ CH_3(2_2)C_6H_4(1_2)N{=}N(1')C_{10}H_6(4')NH \end{matrix} \Big\rangle C{=}S$$

trov. %: S 5,77.

per $C_{35}H_{28}N_6S$ calc. : 5,67.

4.4'-tiocarbamido-1,1'-metatolilazo-naftalina (p. f. 172°):

$$\begin{matrix} CH_3(3_1)C_6H_4(1_1)N{=}N(1)C_{10}H_6(4)NH \\ CH_3(3_2)C_6H_4(1_2)N{=}N(1')C_{10}H_6(4')NH \end{matrix} \Big\rangle C{=}S$$

trov. %: S 6,20.

4,4'-tiocarbamido-1,1'-paratolilazo-naftalina (p. f. 185°):

$$\begin{matrix} CH_3(4_1)C_6H_4(1_1)N{=}N(1)C_{10}H_6NH \\ CH_3(4_2)C_6H_4(4_1)N{=}N(1')C_{10}H_6NH \end{matrix} \Big\rangle C{=}S$$

trov. %: S 6,05.

Per trattamento di quest'ultimo isomero con acido acetico si ottiene dopo prolungata azione ossidante a 60-70° piccole quantità di una sostanza di color giallo scuro esente da zolfo e che fonde a 215°.

Azione del solfuro di carbonio sugli o-aminoazoderivati.

L'azione del solfuro di carbonio sull'o-amino-azobenzolo si manifesta con estrema lentezza, il prodotto di condensazione può essere raccolto in quantità solo dopo un centinaio di ore di ebollizione. È una sostanza

di color bruno che fonde a 100°, pochissimo solubile negli ordinari solventi eccezione fatta per il cloroformio dal quale però non si separa per cristallizzazione. Si dovrebbe per analogia con l'isomero para, assegnare a questo corpo la costituzione di 2,2'-tiocarbamidoazobenzolo:

trov. %: S 7,70.
per $C_{25}H_{20}N_6S$ calc. : 7,34.

Anche dalla fenilazo-β-naftilamina dopo ebollizione prolungata con solfuro di carbonio in mezzo alcoolico si perviene ad una sostanza bruna che per analogia si potrebbe ritenere 2,2'-tiocarbamido-1,1'-fenilazonaftalina:

trov. %: S 6,12.
per $C_{33}H_{24}N_6S$ calc. : 5,97.

In merito alla costituzione di questi corpi valgono le riserve più sopra accennate.

Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1928.

CRIPPA G. B. e GALIMBERTI P. — Azione dell'anidride ftalica sugli aminoazoderivati.

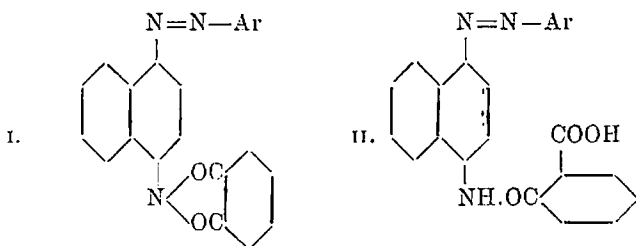
Allo scopo di proteggere il gruppo aminico della fenilazo-β-naftilamina in una reazione che si stava studiando, ci era sembrato opportuno ricorrere all'azione dell'anidride ftalica per passare alla corrispondente ftalimide che, quantunque non risultasse descritta, si poteva ritenere facilmente accessibile. Ma con nostra sorpresa il prodotto di condensazione della fenilazo-β-naftilamina con l'anidride ftalica non mostrava più i caratteri fisici e chimici dovuti alla presenza del gruppo azoico, epperò si doveva ammettere che il processo decorresse in modo differente da quello noto che conduce alla formazione delle naftilftalimidi [1].

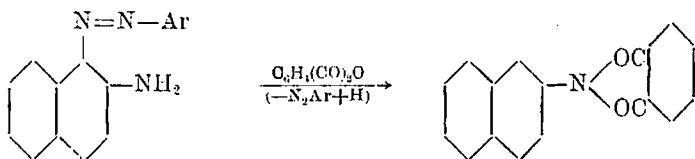
Questa osservazione ci indusse a studiare l'azione dell'anidride ftalica comparativamente sui due isomeri delle arilazonaftilamine, nell'uno dei quali il gruppo aminico occupa la posizione 2, e nell'altro invece aderisce in posizione 4.

[1] *G. Piutti*, questa Gazzetta, **15**, 479 (1885); *R. Lesser*, A., **402**, 1 (1913).

Abbiamo potuto stabilire che, mentre le 1-arilazo-4-amino-naftaline si trasformano sempre nelle corrispondenti 1-arilazo-4-ftalimido-naftaline (I), dalle quali si passa facilmente agli acidi arilazonaftilftalamici (II):

I. N=N—Ar ... $N\langle^{OC}_{OC}\rangle C_6H_4$

II. N=N—Ar ... NH.OC—C_6H_4—COOH

invece le 1-arilazo-2-amino-naftaline perdono riduttivamente l'intero gruppo arilazoico e dànno luogo alla β-naftilftalimide:

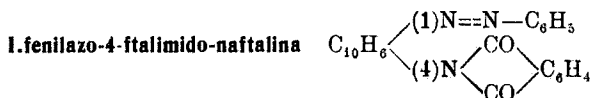
N=N—Ar, —NH_2 $\xrightarrow[(-N_2Ar+H)]{C_6H_4(CO)_2O}$ —$N\langle^{OC}_{OC}\rangle C_6H_4$

In questa reazione, cimentando ad esempio la fenilazo-β-naftilamina, si nota, oltre alla normale formazione d'acqua dovuta al processo di condensazione ftalimidica, uno sviluppo di azoto che abbiamo valutato in quantità corrispondente a circa una molecola su 3 di arilazo-β-naftilamina posta a reagire ed è stata riscontrata inoltre la presenza di un aminoazoderivato a punto di fusione superiore a quello di partenza e che riteniamo identico alla β naftilazo-β-naftilamina.

Circa il meccanismo di questa trasformazione si possono fare diverse ipotesi, ma gli elementi sperimentali che finora possediamo, non ci sembrano sufficienti a permettere una scelta con fondamento; stiamo sperimentando se sostituendo all'anidride ftalica altri corpi analoghi si possano provocare trasformazioni simili o tali da rendere individuabili gli eventuali stadi intermedi della reazione qui studiata. Parallelamente abbiamo iniziato lo studio dell'azione dell'anidride ftalica sulla o-naftilendiamina per stabilire un confronto tra i due ordini di trasformazioni. Di questa ricerca, estesa alla p-naftilendiamina, daremo relazione particolarmente in una prossima nota.

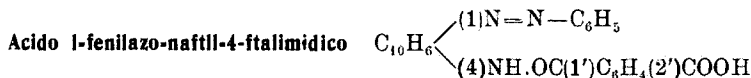
PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con A. Borroni).

CONDENSAZIONE DELL'ANIDRIDE FTALICA CON LE 1-ARILAZO-4-AMINO-NAFTALINE.

1.fenilazo-4-ftalimido-naftalina $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}(1)N{=}N-C_6H_5 \\ (4)N\left\langle\begin{array}{l}CO \\ CO\end{array}\right\rangle C_6H_4\end{array}\right.$

Una miscela di gr. 2 di anidride ftalica e gr. 2,5 di 1-fenilazo-4-amino-naftalina si riscalda in provetta su bagno ad olio, a 130° si nota sviluppo di vapore acqueo e la massa fusa si rapprende in una sostanza solida, si innalza allora la temperatura a 170° e si continua il riscaldamento per circa un'ora. Il prodotto della reazione si cristallizza ripetutamente dall'acido acetico e dallo xilolo fino ad avere un corpo puro a struttura cristallina di aspetto setaceo, di color giallo ranciato che fonde costantemente a 219°. Oltre ai solventi impiegati per la cristallizzazione, la 1-fenilazo-4-ftalimido-naftalina, così preparata e purificata, si mostra pure solubile in etere a freddo, in benzolo e ligroina a caldo, poco in alcool etilico anche a caldo.

trov. %: N 10,98.
per $C_{24}H_{15}O_2N_3$ calc. : 11,14.

Acido 1-fenilazo-naftil-4-ftalimidico $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}(1)N{=}N-C_6H_5 \\ (4)NH.OC(1')C_6H_4(2')COOH\end{array}\right.$

Gr. 1 di 1-fenilazo-4-ftalimido-naftalina si sospendono in 70 cc. di una soluzione di idrato potassico al 30 %. Dopo breve ebollizione si nota la separazione di un olio rosso, ma affinchè la trasformazione della fenilazoftalimidonaftalina sia completa, occorrono circa 2 ore di ebollizione. Per raffreddamento il prodotto fuso si rapprende in una massa rossa di aspetto amorfo, che si può cristallizzare dall'acqua o anche dal benzolo ottenendosi in scaglie rosse che al coccio lasciano residuo bianco il quale dà le reazioni caratteristiche dell'jone potassico. Questo prodotto di trasformazione della 1-fenilazo-4-ftalimido-naftalina risulta essere il

sale potassico dell'acido 1-fenilazo-naftil-4-ftalimidico dal quale si può avere il corrispondente sale di bario:

trov. °/₀: Ba 15,16.

per $C_{48}H_{32}O_8N_6Ba$ calc. : 14,81.

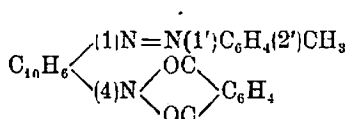
L'acido corrispondente si ottiene trattando il sale con acido acetico nella quantità sufficiente per sciogilerlo a caldo: l'acido 1-fenilazo-naftil-4-ftalimidico si ha, per raffreddamento, in bellissimi cristalli aghiformi di color verde a riflessi dorati; la soluzione acetica è intensamente colorata in rosso viola; da una soluzione alcoolica e calda dell'acido, aggiungendo a goccia a goccia la quantità necessaria di una soluzione concentrata di carbonato potassico e lasciando raffreddare si riottiene il sale potassico perfettamente puro. Per riscaldamento dell'acido si elimina acqua e si perviene alla 1-fenilazo-4-ftalimido-naftalina. Tinge la fibra animale in ambiente acido per acido acetico in rosso aranciato, per trattamento successivo con sapone il colore vira al rosso aranciato.

trov. °/₀: N 10,92.

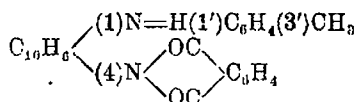
per $C_{24}H_{17}O_3N_3$ calc. : 10,63.

1-tolilazo-4-ftalimido-naftaline.

La 1(o.tolilazo)-4-ftalimido-naftalina:

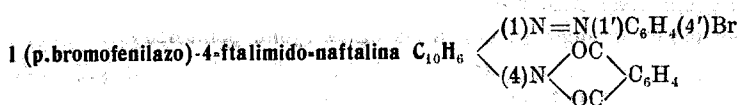
$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}(1)N{=}N(1')C_6H_4(2')CH_3\\(4)N\left\langle\begin{array}{c}OC\\OC\end{array}\right\rangle C_6H_4\end{array}\right.$$

si ottiene condensando l'anidride ftalica (gr. 2) con la 1(o-tolilazo)-4-amino-naftalina e si ha allo stato puro dall'acido acetico, in aghetti di color rosso aranciato che si fondono a 194°.

L'isomero meta, prodotto di condensazione dell'anidride ftalica con la 1(m.tolilazo) 4-amino-naftalina, cioè la 1(m.tolilazo)-4-ftalimido-naftalina:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}(1)N{=}H(1')C_6H_4(3')CH_3\\(4)N\left\langle\begin{array}{c}OC\\OC\end{array}\right\rangle C_6H_4\end{array}\right.$$

si mostra intensamente colorato in rosso e, cristallizzato dall'acido acetico si fonde a 198°.

trov. °/₀: N 10,45.

per $C_{25}H_{17}O_2N_3$ calc. : 10,74.

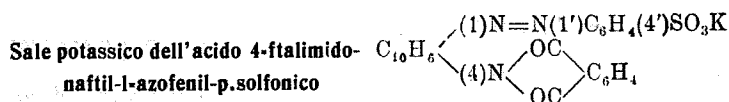
1 (p.bromofenilazo)-4-ftalimido-naftalina $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)N{=}N(1')C_6H_4(4')Br \\ (4)N\langle{}^{OC}_{OC}\rangle C_6H_4 \end{cases}$

Si ottiene dall'1(p.bromofenilazo)-4-amino-naftalina con l'anidride ftalica riscaldando la miscela a temperatura un po' più elevata di quella precedente e cioè a 180°. Il prodotto della reazione, dopo diverse cristallizzazioni dall'acido acetico e dallo xilolo, si presenta in aghi di color arancio, p. f. 243°.

1 (p.acetilfenilazo) 4-ftalimido-naftalina $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)N{=}N(1')C_6H_4(4')COCH_3 \\ (4)N\langle{}^{OC}_{OC}\rangle C_6H_4 \end{cases}$

Proviene dalla 1(p.acetilfenilazo)-4-amino-naftalina; cristallizzata come gli altri termini, dallo xilolo e dall'acido acetico si ha in cristalli aghiformi di color rosso cupo lucenti che si fondono a 249°.

Il p.aminoazoderivato di partenza, che non risulta descritto nella bibliografia, si prepara per diazotazione del p.aminoacetofenone in ambiente di acido cloridrico e successiva copulazione con l'α-naftilamina; dal cloridrato della base che si presenta in una massa cristallina di color verde, si ottiene per neutralizzazione con ammoniaca, da soluzione alcoolica, la 1(p.acetilfenilazo)-4-amino-naftalina. Cristalli rosso bruno che si fondono a 197°.

trov. %: N 14,71.
per $C_{18}H_{14}ON_3$ calc. : 14,53.

Sale potassico dell'acido 4-ftalimido-naftil-1-azofenil-p.solfonico $C_{10}H_6 \begin{cases} (1)N{=}N(1')C_6H_4(4')SO_3K \\ (4)N\langle{}^{OC}_{OC}\rangle C_6H_4 \end{cases}$

Il sale potassico dell'acido p.solfonico della fenilazo-4-naftilamina (gr. 2) si mescola intimamente con anidride ftalica (gr. 3) in quantità, cioè, proporzionalmente superiore a quella impiegata nei casi precedenti tenuto conto che la reazione si deve condurre a temperatura più elevata (195°) e che per conseguenza parte dell'anidride ftalica, sublimando, è sottratta al sistema. Si ottiene una massa giallo-verdastra che cristalliz-

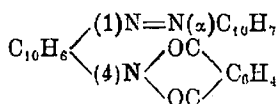
zata dall'acido acetico e poi dall'acqua si ha in pagliette di color giallo oro. Per riscaldamento su coccio si decompone senza fondere e lascia residuo inorganico in cui si riscontra l'jone potassico:

trov. %: N 8,69; K 7,98.

per $C_{24}H_{14}O_5N_3SK$ calc. : 8,48; 7,87.

1-naftilazo-4-ftalimido-naftaline.

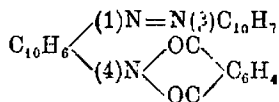
L'α-naftilazo-4-amino-naftalina reagisce come i fenilazoaminoderivati con l'anidride ftalica per dare il corrispondente prodotto di condensazione:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} (1)N{=}N(\alpha)C_{10}H_7 \\ (4)N \begin{cases} OC \\ OC \end{cases} C_6H_4 \end{cases}$$

che dopo diverse cristallizzazioni dall'acido acetico e dallo xilolo si ottiene in tavolette lucenti di color giallo-arancio che si fondono a 211°.

trov. %: N 10,04.

per $C_{28}H_{17}O_2N_3$ calc. : 9,83.

Anche l'isomero in cui il radicale naftilico è collegato al gruppo azoico in posizione β:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} (1)N{=}N(\beta)C_{10}H_7 \\ (4)N \begin{cases} OC \\ OC \end{cases} C_6H_4 \end{cases}$$

si ottiene facilmente e si ha puro, dopo le necessarie cristallizzazioni, in piccoli aghi di color arancio che si fondono a 257°.

AZIONE DELL'ANIDRIDE FTALICA SULLA FENILAZO-β-NAFTILAMINA.

Un miscuglio di gr. 2,5 di fenilazo-β-naftilamina e gr. 2 di anidride ftalica si riscalda in provetta su bagno ad olio; raggiunto il punto di fusione dell'aminoazoderivato (102°) il riscaldamento si fa progredire molto lentamente per impedire che la reazione, la quale incomincia a 128° circa, si faccia violenta; raggiunta la temperatura di 150-155° si mantiene il sistema in queste condizioni per circa un'ora, durante la quale la trasformazione si completa. Nel decorso della reazione si osserva svolgimento di vapor acqueo e di azoto.

Per dosare la quantità di questo gas si fece una prova su quantità pesata di fenilazo-β-naftilamina posta a reagire con eccesso di anidride ftalica in corrente di anidride carbonica pura e secca; i prodotti gassosi della reazione furono condotti attraverso un tubo ad U riempito di cloruro di calcio e quindi ad una bolla di Liebig contenente una soluzione di cloruro cromoso posta allo scopo di trattenere l'ossigeno nella eventualità che se ne liberasse durante il decorso della reazione e poterlo pure dosare; seguiva un secondo tubo ad U a cloruro di calcio; finalmente il gas veniva raccolto in un ordinario azotometro. Mediante l'uso di questo dispositivo, non avendo avuto differenza nel peso complessivo della bolla e del secondo tubo a cloruro di calcio, prima e dopo la reazione, si è potuto escludere lo sviluppo di ossigeno; mentre la lettura dell'azoto ha permesso di stabilire che da gr. 3 di fenilazo-β-naftilamina, posti a reagire completamente, si ricavano gr. 0,10 di azoto pari al 3,35 %. Ora la quantità percentuale di azoto corrispondente ad una molecola su tre di fenilazo-β-naftilamina risulta del 3,70 %.

Con altra prova, opportunamente condotta, abbiamo poi stabilito che si svolge anche dell'anidride carbonica, ma in quantità molto piccole.

Il prodotto della reazione, per raffreddamento, si rapprende in una massa rosso scura che si cristallizza più volte dallo xilolo e dall'acido acetico e si ha finalmente in aghi setacei bianchi, sublimabili, che fondono a 215-216°. Tale sostanza è costituita da β-naftilftalimide che contiene una certa quantità del corrispondente acido β-naftilftalimidico, la presenza del quale è dimostrata dal fatto che per riscaldamento si nota sviluppo di vapore acqueo e che l'analisi elementare dà valori percentuali intermedi fra quelli calcolati per le due formole. Sottoponendo il prodotto già cristallizzato a sublimazione si ottiene la β-naftilftalimide perfettamente pura:

trov. %: C 79,43; H 4,35; N 5,20.

per $C_{18}H_{11}O_2N$ calc. : 79,10; 4,03; 5,10.

A conferma abbiamo trasformato la β-naftilftalimide nel sale potassico dell'acido β-naftilftalimidico e questo nel corrispondente sale di bario:

trov. %; Ba 19,36.

per $C_{36}H_{24}O_6N_2Ba$ calc. : 19,10.

Abbiamo inoltre preparato direttamente la β-naftilftalimide e ne abbiamo riscontrato l'identità col corpo fondente a 216°, sia dall'aspetto, sia da una determinazione di punto di fusione su prova di miscela.

Allo scopo di separare gli altri corpi che accompagnano la formazione della naftilftalimide abbiamo proceduto nel modo seguente: il prodotto grezzo sospeso in alcool fu lasciato in riposo per qualche giorno, la parte insolubile ripresa con etere, l'estratto etereo concentrato get-

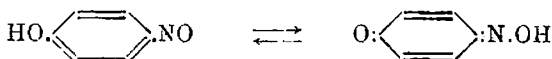
tato in acqua e sottoposto a distillazione in corrente di vapore; ma non si potè isolare nel distillato nessuna sostanza volatile ed il residuo risultò contenere soltanto piccole quantità di β naftilftalimide. Invece lo estratto alcoolico, concentrato per lenta evaporazione, lasciò separare un composto di color rosso mattone che dopo ripetute cristallizzazioni dal xilolo, cloroformio ed alcool si presenta in una sostanza intensamente rossa che fonde a 157° come la β-naftilazo-β-naftilamina che abbiamo preparato per via diretta a scopo di confronto e le cui proprietà sono coincidenti.

Prove eseguite su altri o-aminoazoderivati quali ad es., la p-acetilfenilazo-β-naftilamina e l'α-naftilazo-β-naftilamina hanno condotto sempre alla formazione dello stesso corpo, cioè della β-naftilftalimide, il che porta ad ammettere che questo tipo di reazione sia generale per gli o-aminoazoderivati.

Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1928.

ALESSANDRI L. — Reazioni dei nitrosoderivati su composti non saturi. - Nota VII. Nuovi isomeri degli eteri o.nitrofenilpropiolici ed isatogenici.

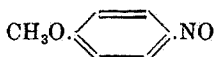
Ho intrapreso da qualche tempo a studiare l'azione di vari nitrosoderivati arilici su composti contenenti legami multipli e mi ero già proposto di prendere in esame anche quella del p.nitrosofenolo. Questo derivato per il quale si ammette in generale ([1]) la tautomeria:

$$HO.C_6H_4.NO \rightleftarrows O{:}C_6H_4{:}N.OH$$

Struttura di vero nitrosoderivato. Struttura di iso-nitrosoderivato

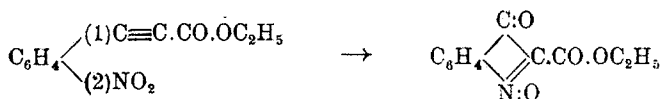
([1]) Cfr. al proposito: *H. H. Hodgson* ed *F. H. Moore*, [J. Chem. Soc., 127, 2260 (1925); sottotitolo: « Evidence for the Nitroso-formula of 4.Nitrosophenol »]. Gli AA. intendono d'attribuire la struttura di vero nitrosoderivato alla forma di questa sost. che si ottiene per azione dell'ac. nitroso sul fenolo, cui assegnano il p. dec. 133° in luogo del 126° che si trova nella letteratura. Veramente però per questo p. dec. cfr. *Beilstein*, Ediz. IV, vol. VII, 622 ed Ediz. III, Ergänzungband II, 375; più in partico-

si presentava effettivamente come un esempio assai tipico di quei nitrosocomposti, cui viene attribuita la possibilità di reagire secondo due formule tautomeriche analoghe alle soprasegnate.

Allo scopo di caratterizzarne il comportamento rispetto alle particolari sostanze etileniche ed acetileniche già prese in esame e comparativamente a quello dei nitrosoderivati, per i quali non è ammissibile tale tautomeria, ho già studiato quanto più completamente mi è stato possibile la maniera di agire del suo etere metilico:

$$CH_3O.C_6H_4.NO$$

il p.nitrosoanisolo, che è appunto nelle condizioni enunciate e cioè un *vero* nitrosocomposto. Questo, come ho riferito nella Nota precedente ([2]) ed era del resto da aspettarsi, reagendo col safrolo, coll'etere fenilpropiolico e col tolano fornì prodotti analoghi a quelli ottenuti dai medesimi col nitrosobenzolo.

Del tutto come quest'ultimo il p.nitrosoanisolo si comportò anche rispetto alla particolare azione catalitica quale ho trovato che esercitano i nitrosoderivati arilici presi in esame sull'etere o.nitrofenilpropiolico ([3]) e per cui tale etere si trasforma con buon rendimento dal 50 al 70 ca. % in etere isatogenico:

$$C_6H_4\begin{cases}(1)C{\equiv}C.CO.OC_2H_5\\(2)NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}C{:}O\\ \quad\;\rangle C.CO.OC_2H_5\\N{:}O\end{cases}$$

Ho rilevato allora che in queste trasformazioni catalitiche mediante i vari nitrosocomposti e cioè col nitrosobenzolo, la p.nitrosodimetilanilina ed il p.nitrosoanisolo stesso, assieme all'etere isatogenico, aranciato, hanno origine in tutti i casi assai piccole quantità di un unico derivato incoloro (p. f. 121°), che ha la stessa composizione centesimale dell'etere di partenza e non è ancora descritto.

Poichè in un solo caso fra le varie isomerizzazioni analoghe operate in questo campo da altri con catalizzatori ben differenti, era stata

lare: *E. Bamberger*, Ber., 33, 1955, ove si corregge, come inesatto, il p. dec. 126° È noto d'altronde che il p.nitrosofenolo ha a comune col nitrosobenzolo, ad es., alcune condensazioni con sost. contenenti il metilene, con arilammine e β-arilidrossilammine etc. Per le mie ricerche ho impiegato p.nitrosofenolo preparato per azione di ac. nitroso sul fenolo. ([2]) Questa Gazzetta, 58, 551 (1928). ([3]) Vedasi annotaz. preced.

osservata una simile doppia formazione, ma senza che venisse studiata la natura della sostanza incolora secondaria ([4]), mi sembrò degno di attenzione anche il prodotto incoloro da me ottenuto per quanto la ricerca apparisse ostacolata dal basso rendimento (fra il 2 ed il 17 %). Fortunatamente già dai primi saggi orientativi eseguiti sulle diverse sostanze etileniche ed acetileniche con p.nitrosofenolo, questo messo a reagire coll'etere o.nitrofenilpropiolico, si mostrò catalizzatore specifico per la formazione della sostanza incolora. Infatti con esso anche variando i solventi ed altre condizioni ho ottenuto come prodotto principale della reazione la sostanza incolora identica alla precedente e p. f. 122° con rendimenti dal 50 al 70 ca. %, in qualche caso anche da sola od assieme a piccole quantità (intorno al 7 %) dell'etere isatogenico.

Ho potuto così iniziare uno studio più approfondito di questa sostanza incolora e, cominciando dal ripeterne l'analisi completa, convalidare che la sua composizione centesimale è uguale a quella dell'etere di partenza, come risultava dalle analisi precedenti. Di più la determinazione crioscopica del peso molecolare in acido acetico ([5]) le assegna esattamente una grandezza molecolare identica a quella della sostanza di partenza, dimodochè è da ritenere che, essendo la sua formula bruta $C_{11}H_9O_4N$, si tratta di un nuovo *isomero* degli eteri etilici o.nitrofenilpropiolico ed isatogenico.

Partendomi poi dall'osservazione che un suo carattere costante è di dare un prodotto fuso *giallo* e soluzioni *gialle* per solventi a p. eb. alquanto elevato, ho voluto riscontrare se ciò corrispondesse ad una sua trasformazione. In realtà ho trovato che per breve riscaldamento sopra al p. f. si ottiene assai facilmente un derivato di colore giallo a più alto p. f. (150-151°), che è da considerare senz'alcun dubbio come un prodotto di trasformazione della sostanza precedente, più stabile, e che già dai primi saggi eseguiti per la purificazione e la determinazione della struttura presenta particolari caratteri, alcuni dei quali ne rendono più interessante ma anche più arduo lo studio.

Effettivamente ho constatato presto che per la sua purificazione non solo erano da escludere solventi quali gli alcool o mescolanze con acqua, ma erano da impiegare solventi che di essi non contenessero tracce. Avendolo infine ottenuto in stato di purezza, le determinazioni eseguite su di esso di C ed H, di N e del peso molecolare (crioscopicamente in acido acetico) mi permettono di affermare che dalla trasfor-

([4]) *P. Pfeiffer*, Ann., 411, 157 (1916). ([5]) In benzolo ho avuto numeri non corrispondenti ad alcuno del p. mol. supponibili, probabilmente in relazione ad aggregazioni molecolari.

mazione mediante il calore si ottiene un *nuovo isomero* della sostanza incolora di partenza.

Era pure opportuno sia per l'interesse teorico che per gli scopi pratici di studiare più da vicino quest'azione del calore specialmente per quanto riguarda la reversibilità ed il punto di trasformazione. Giacchè per quanto mi risulta al presente la trasformazione è *irreversibile*, mi sono messo nelle condizioni di determinare colla migliore approssimazione possibile l'*evoluzione termica per riscaldamento*: ho constatato così che la trasformazione avviene circa a 125° [6] ed è esotermica.

Ho esteso le mie ricerche anche all'etere metilico o.nitrofenilpropiolico: esso con nitrosobenzolo [7], mi aveva dato accanto al derivato isatogenico (col rendimento del 90 %) solamente tracce di un derivato incoloro p. f. 140°, dimodochè allora non lo potei studiare: ora mediante l'azione del p.nitrosofenolo ho ottenuto il 27 % ca. del nuovo derivato incoloro assieme al prodotto isatogenico (pel 21 % ca.), mentre intorno al 10 % della sost. originaria era rimasta inalterata.

Poichè il derivato isatogenico metilico, conosciuto da tempo, era da me già stato identificato nelle ricerche precedenti anche con l'analisi, ho rivolto le mie ricerche sulla sost. incolora: ho trovato che essa si presenta in due forme cristalline a seconda delle condizioni della separazione, rispettivamente col p. f. 139° in liquido giallo e p. f. 141° pure in liquido giallo: la determinazione di azoto sul prodotto p. f. 139° dette risultati coincidenti con la composizione della sostanza di partenza.

Anche questo prodotto incoloro per breve riscaldamento sopra il p. f. fornì una sostanza gialla, che pure si presenta in due forme cristalline diverse, ma gialle, con p. f. 149-150° e p. f. 161-162°: quest'ultima forma all'analisi mostrò di avere composizione uguale a quella della sostanza di partenza.

Si tratta evidentemente, come pel caso dell'etere etilico, di nuovi isomeri degli eteri metilici o.nitrofenilpropiolico ed isatogenico.

La determinazione della struttura di questi nuovi isomeri degli eteri o.nitrofenilpropiolici si presenta così anche più complicata ed in base alle prime esperienze, eseguite più che altro allo scopo di cono-

[6] È da osservare però in proposito come è supponibile, anche per le osservazioni descritte, che la trasformazione avvenga già alla temp. di fusione ed anche a temp. inferiori nel discioglierla, allora certamente con velocità minore. Non ho ritenuto opportuno di ripetere per ora l'esperienza: ad ogni modo questi dati rendono ragione della differenza dei rendimenti in sost. incolora a seconda delle condizioni specialmente di temp. e riescono utili per la sua purificazione. [7] Questa Gazzetta, 58, 551 (1928).

scerne le proprietà più facilmente osservabili, non mi è possibile per ora di proporre per essi delle formule strutturali che si possano trovare poi in accordo a quanto indicheranno le ricerche ulteriori. Anche escludendo quelle isatogeniche, le quali per i lavori di P. Pfeiffer convengono perfettamente agli isomeri da lui studiati ed oltre alle antraniliche ([8]), non poche altre si presentano da esser prese in considerazione.

Però mi risulta di già che la forma incolora e la gialla dell'isomero etilico presentano proprietà chimiche notevolmente differenti, ciò che indica fin da ora come nella trasformazione pel calore nella sostanza gialla si deve realizzare un diverso assetto intramolecolare.

D'altra parte questo studio sarà da mettere in relazione alle ricerche di P. Ruggli ([9]), che ottenne degli isomeri di alcuni derivati isatogenici, alla classe dei quali isomeri non si può escludere assolutamente che appartengono almeno le forme gialle da me preparate, come ho accennato nella Nota precedente.

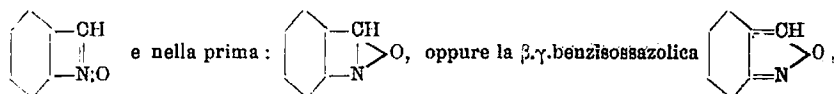
Per l'estensione poi che converrà dare alle ricerche su altri catalizzatori similmente costituiti ma con caratteri elettro-chimicamente più marcati, sarà da tener conto delle considerazioni svolte or non è molto così brillantemente da I. Tauasescu ([10]), intorno all'influenza del carattere elettrico dei catalizzatori sulle varie trasformazioni che essi sono capaci di determinare.

Ringrazio i laureandi in Chimica e Farmacia, Sig.na Aida Calvani e Sig. Ottavio Torrini, dell'aiuto che mi prestarono diligentemente nell'esecuzione di queste ricerche.

Pubblicherò presto su questa Gazzetta la descrizione delle esperienze qui riassunte assieme a quella di quelle immediatamente precedenti, allo scopo di fare gli opportuni rilievi comparativi, impostando inoltre, per quanto mi è dato di fare per il momento, specialmente le questioni della particolare catalisi e della struttura dei nuovi isomeri.

Perugia. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1928.

([8]) È noto che non è ancora risoluta in modo definitivo la questione se all'antranile sia da assegnarsi la struttura nitronica, nella formulazione più moderna:

C_6H_4 (—CH ‖ —N:O) e nella prima: C_6H_4 (—CH, —N >O), oppure la β.γ.benzisossazolica C_6H_4 (=CH, =N >O),

per quanto recentemente si propenda per l'ultima. ([9]) Ber., 52, 1 (1919) ed Helvetica Chim. Acta, 6, 594 (1923) ed ibidem 4, 626 (1921). ([10]) Bull. soc. chim., [4], 41, 1468 (1927).

BERNARDI A. — Nuovi composti verdi del cobalto [1]. - Nota II.

La reazione che avviene fra i sali del cobalto (bivalente) e le basi alcaline, nella comune concentrazione dei reattivi, dà origine dapprima ad un sale basico azzurro indicato per il cloruro cobaltoso con la formula (Co(OH)Cl), che per aggiunta ulteriore di base dà origine a caldo, ad idrato cobaltoso rosa ($Co(OH)_2$), il quale lasciato a sè si ossida lentamente trasformandosi in idrato cobaltoso bruno ($Co(OH)_3$). Mi sembra pertanto di qualche interesse l'aver notato che se la reazione fra sali di cobalto ($CoCl_2.6H_2O$)—$CoSO_4.7H_2O$—$Co(NO_3)_2.6H_2O$) e soda caustica, venga opportunamente condotta a freddo in ambiente di notevole diluizione, in modo che l'idrato sodico si aggiunga sempre in grande difetto anche se le due soluzioni che reagiscono sono di concentrazione progressivamente crescente, il procedere della su esposta reazione è tutto affatto diverso. Il sale azzurro che anche in questo caso si forma nei primi momenti della reazione, dà rapidamente origine a composti di color verde persistente, più o meno vivace a seconda della proporzione dei reattivi, che, in determinate condizioni di concentrazione, sono stabili in soluzione acquosa anche dopo 75 giorni della loro preparazione.

Sono composti stabilissimi poi una volta raccolti e seccati. Come sarà detto più avanti, le esperienze compiute su questo argomento conducono a stabilire che la formazione di questi sali verdi stabili dal cloruro cobaltoso è possibile solo quando le quantità molecolari del cloruro cobaltoso e dell'idrato sodico sono limitate dai rapporti 1 : 0,02 ed 1 : 0,44, quando cioè la quantità di NaOH che reagisce corrisponde ad una quantità compresa fra 0,02 e 0,44 della molecola di $CoCl_2.6H_2O$. Analogamente, benchè entro rapporti più ristretti, si comportano il solfato ed il nitrato cobaltoso. Al di sopra ed al disotto di questi limiti i sali verdi, benchè si formino egualmente non sono stabili ed in breve tempo si alterano presentando colorazioni che vanno dal giallo-verde al giallo-bruno ed anche al nero. Quando si operi in ambiente assolutamente privo di O, si formano soltanto composti di color azzurro che diventano tuttavia rapidamente verdi quando si faccia gorgogliare nell'ambiente della reazione una còrrente di ossigeno o semplicemente di aria; quando invece si operi in ambiente saturo di O non si osserva

[1] Questa Gazzetta, 57, (III), 232.

affatto la formazione di composti di colore azzurro. Ne consegue che occorre ammettere come il Co in ambienti diluiti, sia capace di ossidarsi e che nelle condizioni in cui avviene la reazione che forma oggetto di questo studio, la forma bivalente del Co, possa trasformarsi in forma superiore valendosi forse dell'ossigeno presente disciolto dall'aria atmosferica nella soluzione stessa che presenta notevole diluizione.

Che questa trasformazione del cobalto nella forma superiore avvenga con grande facilità è dimostrato dalla preparazione del $Co_2(SO_4)_3$ del $Co(CN)_6)K_3$, del $(Co(NO_2)_6)K_3$ e si sa anche che i sali stabili del Co‴ sono di natura complessa e si originano anche dai sali cobaltosi o per ossidazione all'aria o anche per decomposizione dell'acqua; così ad esempio il cobalti-cianuro potassico si origina trattando la soluzione di un sale cobaltoso con eccesso di KCN, ma nella reazione si forma prima cobalto-cianuro potassico violetto, che per azione dell'ossigeno dell'aria e dell'acqua origina cristalli monoclini giallo-pallidi di cobalti-cianuro, isomorfi ma più stabili del $K_3Fe(CN)_6$. Del resto gli ossidi stessi del cobalto hanno la tendenza a passare ad ossidi superiori, analogamente al comportamento degli ossidi del Fe e del Mn, inoltre non sembra da escludersi che il cobalto possa direttamente formare anche ossidi superiori della cui esistenza secondo Schräder, Carnot ed altri non sarebbe da dubitare poichè nelle ossidazioni di ossidulo di Co″ (CoO)″ con ipobromito, ipoclorito alcalino, acqua di Br, J e alcali, questi AA. avrebbero ottenuto composti con una maggiore quantità di O. Sembrerebbe anche che accelerando la formazione del $Co(OH)_3$ con ipobromito e ipoclorito alcalino, da soluzioni che contengono $Co(OH)_2$, si ottenga la formazione del CoO_2 idrato. Le esperienze sulla formazione del CoO_2 compiute dal Vortmann e dall'Huttner furono ripetute dal Metzl ([2]) che avrebbe individuato un perossido di Co ossidando soluzioni di nitrato di Co con iodio e alcali.

Non è il caso di discutere qui dell'esistenza probabile o meno di composti in cui il Co assumerebbe forma tetravalente: di tale questione si è recentemente occupato G. A. Barbieri ([3]) riferendosi agli studi di Iob e Metzl e concludendo per la presenza del Co trivalente e non tetravalente: d'altra parte gli AA. sopra ricordati nelle loro esperienze ottennero « liquidi verdi » e non « composti verdi », senza contare che i composti verdi di cui tratta questa nota furono ottenuti in modo tutt'affatto diverso, nè possono riferirsi ad una formula definita, benchè la loro formazione avvenga sempre quando le soluzioni di sale cobaltoso e di soda caustica reagiscono nel modo più avanti descritto.

([2]) Z. an. Ch., 86, 358 (1914). ([3]) Giorn. chim. ind. applicata, 4, 210 (1928).

Intorno a tale argomento sono ancora da ricordare le esperienze del Tubandt ([4]) che ho riscontrato come le soluzioni colloidali di CoO in speciali solventi, diano per azione dell'aria e dell'acqua ossigenata liquidi verdi contenenti ossido cobaltico.

Tali esperienze hanno riscontro nelle risultanze comunicate dal Donath ([5]) il quale ha dimostrato come una soluzione alcalina di glicerina (una parte di glicerina e una di NaOH di densità 1,2) precipiti dalle soluzioni dei sali cobalto, l'idrato cobaltoso, che in quelle determinate condizioni assume all'aria una colorazione verde.

La letteratura ricorda che l'ossidulo CoO ordinariamente bruno chiaro può anche presentarsi colorato in verde oliva e sotto questa forma può costituire tanto una labile combinazione del protossido con l'acqua, liberata nello stesso ambiente della reazione, quanto può essere considerato come un caso di allotropia, analogo a quello del protossido di ferro ([6]).

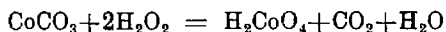
Inoltre il $CoO.2OH_2O$, ottenuto trattando nitrato di cobalto con ammoniaca, al termine della reazione è colorato in giallo, ma prima di raggiungere tale forma si ottiene nella reazione un prodotto colorato in verde ([7]).

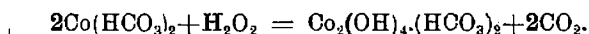
Un altro composto verde del cobalto pare possa ottenersi da una soluzione di $CoCl_2$ in piridina, che dà in un primo tempo una soluzione azzurra dalla quale, dopo lungo riposo, precipita un composto verdognolo che non è ancora esattamente noto, non essendosi potuto convenientemente isolare ([8]) ed il $CoCl_2$ sciolto in acetone pare lasci depositare dopo lungo tempo composti verdi ([9]).

Metzl (loc. cit.), trattando una soluzione di ossido di Co con H_2O_2 in presenza di carbonati alcalini ottenne un composto verde che conteneva ossidi superiori del Co. Con soluzioni concentrate, il colore del composto era verde oliva, con soluzioni diluite verde smeraldo ([10]) Nag ottenne una soluzione verde per l'azione del Br su di una soluzione di cloruro di cobalto in presenza di bicarbonato, ma i tentativi per isolare il composto colorato non ebbero fortuna. Soluzioni verdi ottennero ugualmente Mac Connel ed S. Harves trattando idrato di Co con H_2O_2, in presenza di bicarbonato. Durraut occupandosi dell'argomento ne dedu-

([4]) Z. an. Ch., **45**, 368 (1905). ([5]) Dingler's Polytecnisches J. Stuttgart, 1878. ([6]) *Moissan*, Traité de Chim. Min., 4, 171, (1905). ([7]) *Gmelin*, Kraut's, Handbuch d. an. chemie, **1**, 214 (1909). ([8]) *Neumann u. Vogt.*, Ber., **37**, 4334 (1904). ([9]) *Werner*, Z. an. Ch., **15** (1897). ([10]) Il variare delle intensità delle colorazioni a seconda delle concentrazioni delle soluzioni che reagiscono, si è verificato anche nelle esperienze che sono descritte in questa nota.

ceva la formazione di un acido cobaltico o di un sale acido di Co secondo l'equazione:

$$CoCO_3+2H_2O_2 = H_2CoO_4+CO_2+H_2O$$

e Job ne interpretò invece lo svolgimento nel modo seguente:

$$2Co(HCO_3)_2+H_2O_2 = Co_2(OH)_4.(HCO_3)_2+2CO_2.$$

I composti verdi descritti in questa nota furono ottenuti facendo reagire una quantità esattamente nota di $CoCl_2.6H_2O$; $CoSO_4.7H_2O$; $Co(NO_3)_2$ $6H_2O$ disciolta sempre nello stesso volume di acqua con una quantità di NaOH che rimane sempre costante, ma è disciolta in quantità di acqua proporzionalmente crescenti, in modo di avere soluzioni N, $^N/_2$, $^N/_{10}$, $^N/_{25}$, $^N/_{50}$, $^N/_{100}$.

A concentrazioni più forti della normale il composto verde che si forma non è più analizzabile, perchè si notano considerevoli quantità di $Co(OH)_2$ rosa, che inquinano il precipitato.

Da ciò si deduce che se è lecito supporre che la combinazione del Co'' tolga ossigeno all'ambiente ed ai composti presenti per trasformarsi in composto del Co''', sarebbe altrettanto verosimile pensare che il composto formatosi reagisse con la soda presente nella soluzione, magari salificandosi in parte, fino a che la concentrazione della soda sia tale da scomporlo. Infatti i composti verdi contengono Co.Na e rispettivamente Cl, S, N a seconda del sale cobaltoso dal quale derivano. Ma questa interpretazione non corrisponde ai risultati analitici, perchè gli elementi che entrano a far parte della composizione di tali composti, vi sono contenuti in percentuali molto variabili e dai diagrammi più avanti riportati, che riassumono i risultati ottenuti, si possono fare alcune evidenti considerazioni.

Si osserva così che per i composti ottenuti dal $CoCl_2.6H_2O$ e soda caustica, le proporzioni con cui i vari elementi entrano nella composizione centesimale del sale ottenuto sono molto variabili, benchè possano interpretarsi come rispondenti ad una certa regola.

Infatti alla massima percentuale del cloro, corrisponde la minima del sodio e la minima del cobalto, di più quando le percentuali del sodio subiscono una variazione in meno o in più col variare della concentrazione della soda caustica, le percentuali del cloro presentano una corrispondente variazione regolarmente contraria in più o in meno.

Per i composti ottenuti dal $CoSO_4.7H_2O$ e soda caustica si osserva che alla massima percentuale del sodio corrisponde tanto la minima del

cobalto, quanto quella dell'SO_4, come pure quella dell'O attivo e analogamente alla massima percentuale del cobalto corrisponde la minima del sodio.

Per i composti ottenuti dal $Co(NO_3)_2.6H_2O$ e soda caustica si osserva pure che alla minima percentuale del sodio corrisponde la massima del cobalto e viceversa e a queste percentuali corrisponde pure la minima del NO_3. Di più questi composti dimostrano il comportamento tutt'affatto caratteristico di cedere parte dell'O che contengono, quando vengano trattati con soluzioni diluite di H_2SO_4, il che dimostra che quella parte dell'O stesso è legato in forma di ossigeno attivo e pare degno di osservazione il fatto che le percentuali trovate dell'O attivo seguono un andamento parallelo alle percentuali degli anioni Cl, SO_4 e NO_3.

Dalle esperienze degli autori sopra ricordati, si deduce la grande facilità del Co ad ossidarsi per passare alla forma superiore in speciali ambienti di reazione ed i composti così ottenuti presentano la caratteristica di avere una colorazione verde più o meno intensa. Da queste considerazioni ne consegue che occorre ammettere come il Co in ambienti diluiti sia capace di ossidarsi e che, nelle condizioni in cui avviene la reazione che forma oggetto di questo studio, la forma bivalente del Co possa trasformarsi in parte in forma superiore, valendosi dell'ossigeno presente disciolto dall'aria atmosferica nelle soluzioni stesse: ossigeno che viene poi facilmente ceduto dal Co per ritornare alla forma inferiore ([11]).

Ma come spiegare le ritmiche e corrispondenti variazioni trovate in modo continuo nella composizione di questi composti?

Non si può evidentemente pensare a veri composti chimici, intendendo come tali quei composti che si producono normalmente nelle comuni reazioni e che normalmente si studiano. Occorre piuttosto tener presente che quando si incontrano combinazioni più o meno stabili che non si possono spiegare interpretandone la costituzione secondo i canoni fondamentali della teoria delle valenze principali o secondo la teoria werneriana, si suole ammettere che tali combinazioni siano dei « composti di adsorbimento ». I quali composti oltre a non seguire le leggi fondamentali della chimica, hanno la caratteristica di variare nella loro composizione secondo leggi che sono ancora quasi del tutto ignote.

La strana composizione dei composti di adsorbimento spiega la necessità di ricorrere alla concezione di forze diverse da quelle che re-

([11]) Tutti i composti ottenuti diedero sempre la reazione di Vogel con solfocianato ammonico per il cobalto bivalente.

golano le combinazioni della chimica nota per spiegarne la formazione e la costituzione.

E poichè non è in modo assoluto possibile spiegare la formazione dei composti verdi del Co, di cui tratta questa nota, riferendosi ad azione di valenze principali, nè riferendosi a composti che entrino nella teoria di Werner, occorre allo stato presente delle nostre conoscenze pensare a composti di adsorbimento, i quali soli possono formarsi con tutte quelle variazioni di composizione che si riscontrano nelle analisi eseguite sulle sostanze da me preparate, senza voler tuttavia con questo escludere che si possa un giorno riuscire ad isolare composti di carattere ben definito.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con le laureande Sig.ne Giuseppina Pagani e Pia Zambelli).

Furono preparate soluzioni di soda caustica pura a titolo esattamente noto e soluzioni di $CoCl_2.6H_2O$ (assolutamente esente da nichel) di concentrazioni esattamente conosciute.

Di poi una quantità costante di sale cobaltoso fu fatta reagire con quantità progressivamente crescenti di soda caustica; fu osservato che entro determinati limiti di concentrazione si otteneva la formazione di un precipitato verde che permaneva in certi casi anche dopo 75 giorni inalterato.

Le tabelle che seguono dimostrano evidentemente il succedersi delle esperienze ed i loro risultati.

TABELLA 1.

Quantità che reagiscono		Colore del precipitato			
Soluz. di $CoCl_2.6H_2O$ (conc. 0,4996 %)	Soluzione di NaOH (conc. 4,4575 ‰)	al momento della reaz.	dopo 5 ore	dopo 60 ore	dopo 10 giorni
1) cc. 5 = gr. 0,02498	cc. 0,5 = gr. 0,00222875		non si ha	precipitato	
2) id.	cc. 1,0 = gr. 0.0044575		verde	verde	giallo-bruno
3) id.	cc. 1,5 = gr. 0 00668626		id.	id.	
4) id.	cc. 2,0 = gr. 0,008915		id.	id.	
5) id.	cc. 2,5 = gr. 0,01114375		verde-scuro	verde-giallo	—
6) id.	cc. 3,0 = gr. 0,0123725	azzurro			—
7) id.	cc. 3,5 = gr. 0,01560125		verde-giallo	—	—
8) id.	cc. 4,0 = gr. 0,01783			—	—
9) id.	cc. 4,5 = gr. 0,02005875			—	—
10) id.	cc. 5,0 = gr. 0,222075		giallo-bruno	—	—
11) id.	cc. 5,5 = gr. 0.02451625			—	—
12) id.	cc. 6,0 = gr. 0,0267450			—	—

TABELLA 2.

Quantità che reagiscono		Colore del precipitato		
Soluz. di $CoCl_2.6H_2O$ conc. gr. 0,998 %	Soluz. di NaOH conc. gr. 4,4575 ‰	al momento della reaz.	dopo 8 ore	dopo 10 giorni
1) cc. = gr. 0,0499	cc. 0,5 = gr. 0,00222875			
2) id.	cc. 1,0 = gr. 0,0044575			
3) id.	cc. 1,5 = gr. 0,00668626			
4) id.	cc. 2,0 = gr. 0,008915			verde
5) id.	cc. 2,5 = gr. 0.01114375			
6) id.	cc. 3,0 = gr. 0,0123725			
7) id.	cc. 3,5 = gr. 0.01560125	azzurro	verde	
8) id.	cc. 4,0 = gr. 0,01783			
9) id.	cc. 4,5 = gr. 0,02005875			verde-
10) id.	cc. 5,0 = gr. 0,0222075			giallo
11) id.	cc. 5,5 = gr. 0,02451625			giallo-
12) id.	cc. 6,0 = gr. 0,026745			bruno

TABELLA 3.

Quantità che reagiscono		Colore del precipitato	
Soluzione $CoCl_2.6H_2O$ conc. gr. 1,5 %	Soluzione di NaOH concentrato gr. 4,4575 %	al momento della reazione	dopo 10 giorni
1) cc. 5 = gr. 0,075	cc. 0,5 = gr. 0.00222875		
2) id.	cc. 1,0 = gr. 0,0044575		
3) id.	cc. 1,5 = gr. 0.00668626		verde
4) id.	cc. 2,0 = gr. 0,008915		
5) id.	cc. 2,5 = gr. 0,01114375		
6) id.	cc 3,0 = gr. 0.0123725	azzurro-	
7) id.	cc. 3,5 = gr. 0,01560125	verde	
8) id.	cc. 4,0 = gr. 0 01783		
9) id.	cc. 4,5 = gr. 0,02005875		verde-giallo
10) id.	cc. 5,0 = gr. 0,0222075		
11) id.	cc. 5.5 = gr. 0,02451625		
12) id.	cc. 6,0 = gr. 0,026745		giallo-bruno

TABELLA 4.

Quantità che reagiscono		Colore del precipitato		
Soluzioni di $CoCl_2.6H_2O$ conc. gr. 2,9992 %	Soluzione di NaOH conc. gr. 4,4575 ‰	al momento della reazione	dopo 30 ore	dopo 10 giorni
1) cc. 5 = gr. 0,14996	cc. 0,5 = gr. 0,00222875			
2) id.	cc. 1,0 = gr. 0 0044575			verde-giallo
3) id.	cc. 1,5 = gr. 0,00668626			
4) id.	cc. 2,0 = gr. 0,008915			
5) id.	cc. 2,5 = gr. 0,01114375	azzurro,		
6) id.	cc. 3,0 = gr. 0,0123725	poi	decisa-	
7) id.	cc. 3,5 = gr. 0,01560125	rapid.	mente	
8) id.	cc. 4.0 = gr. 0 01783	verde	verde	
9) id.	cc. 4,5 = gr. 0,02005875			verde
10) id.	cc. 5,0 = gr. 0,0222075			
11) id.	cc. 5,5 = gr. 0,02451625			
12) id.	cc. 6,0 = gr. 0,0267450			

TABELLA 5.

Quantità che reagiscono		Calore del precipitato			
Soluz. di $CoCl_2.6H_2O$ conc. gr. 0,998 °/₀	Soluzione di NaOH conc. gr. 19,84 °/₀₀	al momento della reazione	dopo ½ ora	dopo 4 ore	dopo 10 giorni
1) cc. 5 = gr. 0,0499	cc. 0,5 = gr. 0,00992	azzurro poi rapid. verde	verde	verde	verde
2) id.	cc. 1,0 = gr. 0,01984		verde	verde	verde
3) id.	cc. 1,5 = gr. 0,02976		verde	verde	verde
4) id.	cc. 2,0 = gr. 0,03968		verde-giallastro	giallo-bruno	—
5) id.	cc. 2,5 = gr. 0,04960				—
6) id.	cc. 3,0 = gr. 0,05952				—
7) id.	cc. 3,5 = gr. 0,06944	azzurro poi verde-giallo			—
8) id.	cc. 4,0 = gr. 0 07936				—
9) id.	cc. 4,5 = gr. 0.08935				—
10) id.	cc. 5,0 = gr. 0,09920				—
11) id.	cc. 5,5 = gr. 0,10912				—
12) id.	cc. 6,0 = gr. 0 11904				—

TABELLA 6.

Quantità che reagiscono		Colore del precipitato		
Soluzione $CoCl_2.6H_2O$ conc. gr. 2,9992 °/₀	Soluzione di NaOH conc. gr. 19,84 °/₀₀	al momento della reazione	dopo 12 ore	dopo 75 giorni
1) cc. 5 = gr. 0,14996	cc. 0,5 = gr. 0,00992	azzurro-viola poi rapid. verde	verde	verde
2) id.	cc. 1.0 = gr. 0,01984		verde	»
3) id.	cc. 1,5 = gr. 0,02976		verde	»
4) id.	cc. 2,0 = gr. 0,03968		verde	»
5) id.	cc. 2,5 = gr. 0,04960		verde	»
6) id.	cc. 3,0 = gr. 0,05952		verde	»
7) id.	cc. 3,5 = gr. 0,06944	azzurro-viola poi verde-azzurro	verde grigio	—
8) id	cc. 4.0 = gr. 0,07936		verde-grigio	—
9) id.	cc. 4,5 = gr. 0,08935		verde-grigio	—
10) id.	cc. 5,0 = gr. 0,09920		giallo-bruno	—
11) id.	cc. 5,5 = gr. 0,10912		giallo-bruno	—
12) id.	cc. 6,0 = gr. 0,11904		giallo-bruno	—

TABELLA 7.

Quantità che reagiscono		Colore del precipitato		
Soluzione $CoCl_2.6H_2O$ conc. gr. 5,0098 °/₀	Soluzione NaOH conc. gr. 19,84 °/₀₀	al momento della reaz.	dopo 12 ore	dopo 75 giorni
1) cc. 5 = gr. 0,25045	cc. 0,5 = gr. 0 00992	azzurro-viola poi rapidamente verde-azzurro	verde	verde
2) id.	cc. 1.0 = gr. 0.01984			
3) id.	cc. 1,5 = gr. 0,02976			
4) id.	cc. 2,1 = gr. 0,03968			
5) id.	cc. 2,5 = gr. 0,04960			
6) id.	cc. 3,0 = gr. 0,05952			
7) id.	cc. 3,5 = gr. 0,06944			
8) id.	cc. 4,0 = gr. 0,07936			
9) id.	cc. 4,5 = gr. 0,08935			
10) id.	cc. 5,0 = gr. 0,09920			
11) id.	cc. 5,5 = gr. 0,10912			
12) id.	cc. 6,0 = gr. 0.11904			

Fu così possibile stabilire, per le concentrazioni delle soluzioni con cui si operò, i limiti entro i quali doveva avvenire la reazione fra le soluzioni di soda caustica e quelle del cloruro cobaltoso per ottenere i composti verdi stabili, i quali, come fu già detto, presentavano diverse graduazioni di tonalità che vanno dal verde oliva al verde smeraldo.

Questi limiti sono fissati dai rapporti 1 : 0,02 e 1 : 0,44 il che significa che la quantità di soda che deve essere contenuta nella soluzione deve corrispondere ad una quantità compresa fra 0,02 e 0,44 rispetto a quella dei sali di cobalto, quando si dia il valore di 1 alla quantità di $CoCl_2.6H_2O$ che è disciolta nella soluzione che reagisce con la soda.

Fu perciò scelto un rapporto intermedio a quelli indicati dalle esperienze già descritte e fu fatta reagire una quantità costante di soluzione 3 $^0/_0$ di $CoCl_2.6H_2O$ con volumi diversi di NaOH (in ragione delle concentrazioni volute per avere soluzioni di base rispettivamente N, $^N/_2$, $^N/_{10}$, $^N/_{25}$, $^N/_{50}$, $^N/_{100}$) in modo però che in ogni reazione si mantenesse costante la proporzione fra le quantità in peso di $CoCl_2.6H_2O$ e la quantità in peso di NaOH, a parte la maggiore diluizione dovuta alle diverse concentrazioni della NaOH. Nelle esperienze compiute reagì sempre una parte di $CoCl_2.6H_2O$ e parti 0,20 di NaOH.

Mescolando le due soluzioni si ottennero precipitati verdi che furono lavati per decantazione e centrifugazione, fino a che il filtrato non dimostrò più alcalinità e diede una reazione del Co appena sensibile ([12]); di poi furono seccati su piatto poroso e poi completamente nel vuoto su H_2SO_4. Indi vennero polverizzati in mortaio d'agata e sottoposti all'analisi.

Il Co fu determinato per elettrolisi ed il Na fu determinato come Na_2SO_4 per evaporazione su b. m. in capsula di Pt, fino a secchezza, e successiva calcinazione del residuo fino a peso costante, del liquido proveniente dall'elettrolisi dopo la determinazione del Co. Il Cl fu determinato fondendo il sale verde con carbonato sodico puro, riprendendo la massa con HNO dil. e precipitandolo come AgCl.

L'O attivo fu determinato sospendendo la sostanza in H_2O distillata, addizionando un eccesso di KJ e poi H_2SO_4 dil. (1 : 5) fino a completa soluzione della sostanza riscaldando debolmente a b. m. Lo J messo in libertà fu titolato con soluzione $^N/_{100}$ di $Na_2S_2O_3$.

([12]) Questi precipitati benchè praticamente possano ritenersi insolubili nell'acqua, tuttavia allo stato umido vi si sciolgono benchè in proporzione minima, ad ogni modo non si riesce ad avere filtrati che non diano la reazione del Co, perchè insistendo oltre un certo limite nel lavaggio con acqua, i precipitati si decompongono assumendo colorazioni giallo-brune.

Trattando cc. 100 della soluzione di $CoCl_2.6H_2O$ al 3 % con cc. 1500 di NaOH $^N/_{100}$ si ottenne un composto che analizzato diede questi risultati:

gr. 0,1468 di sostanza diedero gr. 0,0814 di Co . . . trovato Co % 55,45
e gr. 0,0080 di Na_2SO_4 . . . . » Na » 1,66
gr. 0,3123 di sostanza diedero gr. 0,0160 di AgCl . . . » Cl » 1,27
gr. 0,1446 richies. $Na_2S_2O_3N/_{100}$ cc. 12,65 dal quale si calc. O attivo % 6,99 = Cl » 3,10
gr. 0,3842 » » 33,7 » » » 7,01 = Cl » 3,11

Trattando cc. 100 della soluzione di $CoCl_2.6H_2O$ al 3 % con cc. 750 di NaOH $^N/_{50}$ si ottenne un composto che analizzato diede questi risultati:

gr. 0,1968 di sostanza diedero gr. 0,1116 di Co . . . trovato Co % 56,70
e gr. 0,0090 di Na_2SO_4 . . . . » Na » 1 48
gr. 0,1689 di sostanza diedero gr. 0,0386 di AgCl . . . » Cl » 5,63
gr. 0,2346 richies. cc. 23,85 di $Na_2S_2O_3N/_{100}$ dal quale si calc. O att. % 8,12 = Cl » 3,60
gr. 0,2116 » 21.50 » » » » 8,12 = Cl » 3,60

Trattando cc. 200 di soluzione di $Co.Cl_2.6H_2O$ al 3 % con cc. 750 di NaOH $^N/_{25}$ si ottenne un composto che analizzato diede i seguenti risultati:

gr. 0,2837 di sostanza diedero gr. 0,1570 di Co . . . trovato Co % 55,34
e gr. 0,0100 di Na_2SO_4 . . . . » Na » 2,06
gr. 0,1790 di sostanza diedero gr. 0,0307 di AgCl . . . » Cl » 4,33
gr. 0,1652 richies. cc. 10,65 di $Na_2S_2O_3N/_{100}$ dal quale si calc. O att. % 5,15 = Cl » 2,28
gr. 0,3660 » 23,40 » » » » 5,11 = Cl » 2,26

Trattando cc. 400 di soluzione di $CoCl_2.6H_2O$ al 3 % con 600 cc. di NaOH $^N/_{10}$ si ottenne un composto che analizzato diede questi risultati:

gr. 0,3274 di sostanza diedero gr. 0,1792 di Co . . . trovato Co % 54,73
e gr. 0,0064 di Na_2SO_4 . . . . » Na » 0,62
gr. 0,2910 di sostanza diedero gr. 0,0068 di Na_2SO_4 . . » Na » 0,75
gr. 0,1296 » » AgCl gr. 0,0335 . . . » Cl » 6,82
gr. 0,1339 » » » » 0,0375 . . » Cl » 6,90
gr. 0,1978 richies. $Na_2S_2O_3N/_{100}$ cc. 28,15 dal quale si calc. O att. % 11,39 = Cl » 5,04
gr. 0,3411 » » 49,50 » » 11,60 = Cl » 5,14

Trattando cc. 400 di soluzione di $CoCl_2.6H_2O$ al 3 % con cc. 120 di NaOH $^N/_2$ si ottenne un composto che analizzato diede questi risultati:

gr. 0,1902 di sostanza diedero gr. 0,1086 di Co . . . trovato Co % 57,62
e gr. 0,0064 di Na_2SO_4 . . . . » Na » 1,08
gr. 0,1747 richies. cc. 13,3 di $Na_2S_2O_3N/_{100}$ dal quale si calc. O att. % 6,09 = Cl » 2,70
gr. 0,2846 » 21,8 » » » » 6,12 = Cl » 2,71

Trattando cc. 400 di soluzione di $CoCl_2.6H_2O$ al 3 % con cc. 60 di NaOH normale si ottenne un composto che analizzato diede questi risultati:

gr. 0,2670 di sostanza diedero gr. 0,1479 di Co . . . trovato Co % 55,39
e gr. 0,0148 di Na_2SO_4 . . . . » Na » 2,31
gr. 0,1377 richies. $Na_2S_2O_3N/_{100}$ cc. 6,55 dal quale si calc. O attivo % 3,80 = Cl » 1,68
gr. 0,2392 » » 11,05 » » » 3,69 = Cl » 1,63

Il diagr. *A* che segue che porta sull'asse delle ordinate le percentuali di Co, Na, Cl totale, O attivo e le corrispondenti quantità di Cl e sull'asse delle ascisse, le diverse concentrazioni delle soluzioni di soda caustica permette di seguire chiaramente le variazioni delle percentuali e la loro reciproca corrispondenza, le quali giustificano la ipotesi sopra esposta.

DIAGRAMMA *A*.

Percentuali ottenute dai composti verdi del $COCl_2.6H_2O$.

Anche dal solfato cobaltoso $CoSO_4.7H_2O$ si ottengono

composti analoghi a quelli ottenuti dal cloruro e altrettanto stabili. Il loro colore è verde azzurro e all'analisi qualitativa dimostrano contenere Co, Na e S. Sospesi in acqua e trattati con H_2SO_4 dil. in presenza di eccesso di KJ liberano iodio che fu dosato con soluzioni $^N/_{100}$ di $Na_2S_2O_3$. Il Co fu dosato elettroliticamente, il Na come Na_2SO_4 nel modo già detto, il S come $BaSO_4$.

Questi composti furono preparati, lavati, seccati, come fu detto per quelli ottenuti dal cloruro.

Trattando cc. 100 di soluzione di $CoSO_4.7H_2O$ al 3 % con 1500 cc. di NaOH $^N/_{100}$ si ottenne un composto che analizzato diede questi risultati:

gr. 0,2170 di sostanza diedero Co gr. 0,1023 . . . trovato Co % 47,14
e Na_2SO_4 gr. 0,0181 . . . . » Na » 1,34
gr. 0,2102 di sostanza diedero $BaSO_4$ gr. 0,0558 . . . » SO_4 » 9,80
gr. 0,1074 richies. $Na_2S_2O_3N/_{100}$ cc. 7,55 dal quale si calcola . . . O » 5,62

Trattando cc. 100 di soluzione di $CoSO_4.7H_2O$ al 3 % con 750 cc. di NaOH $^N/_{50}$ si ottenne un composto che analizzato diede i seguenti risultati:

gr. 0,1907 di sostanza diedero Co gr. 0,0949 . . . . trovato Co % 49,72
e Na_2SO_4 gr. 0,0090 . . . . » Na » 0,73
gr. 0,1704 di sostanza diedero Ba_2SO_4 gr. 0,0475 . . . » SO_4 » 11,50
gr. 0,1460 richies. $Na_2S_2O_3N/_{100}$ cc. 7,9 dal quale si calcola O attivo % O » 4,32

Trattando cc. 100 di soluzione di $CoSO_4.7H_2O$ al 3 % con 375 cc. di NaOH $^N/_{25}$ si ottenne un composto che analizzato diede questi risultati:

gr. 0,1860 di sostanza diedero Co gr. 0,0910 . . . trovato Co % 48,97
e Na_2SO_4 gr. 0,0134 . . . . » Na » 1,10
gr. 0,1924 di sostanza diedero $BaSO_4$ gr. 0,0617 . . . » SO_4 » 13,67
gr. 0,1259 richiesero $Na_2S_2O_3N/_{100}$ cc. 31 dal quale si calcola O attivo % O » 19,69

Trattando 200 cc. di soluzione $CoSO_4.7H_2O$ al 3 % con cc. 300 di NaOH $^N/_{10}$ si ottenne un composto che analizzato diede questi risultati:

gr. 0,3015 di sostanza diedero Co gr. 0,1551 . . . . trovato Co % 50,77
e Na_2SO_4 gr. 0,0125 . . . . » Na » 0,66
gr. 0,1454 di sostanza diedero $BaSO_4$ gr. 0,0469 . . . » SO_4 » 13,13
gr. 0,3155 richiesero $Na_2S_2O_3$ cc. 24,55 dal quale si calcola O attivo % O » 6,22

Trattando cc. 200 di soluzione di $CoSO_4.7H_2O$ al 3 % con 60 cc. di NaOH $^N/_2$ si ottenne un composto che diede all'analisi questi risultati:

gr. 0,2365 di sostanza diedero gr. 0,1211 di Co . . . trovato Co % 51,20
e Na_2SO_4 gr. 0,0 091 . . . . » Na » 0,59
gr. 0,2040 di sostanza diedero $BaSO_4$ gr. 0,0688 . . . » SO_4 » 13,87
gr. 0,2503 richiesero $Na_2S_2O_3$ cc. 28,2 dal quale si calcola O attivo % O » 9,01

Trattando cc. 200 di soluzione di $CoSO_4.7H_2O$ al 3 % con 30 cc. di NaOH normale, si ottenne un composto che analizzato diede questi risultati:

gr. 0,1904 di sostanza diedero Co gr. 0,0934 . . . trovato Co % 49,05
e Na_2SO_4 gr. 0,0119 . . . . » Na » 0,99
gr. 0,1419 di sostanza diedero $BaSO_4$ gr. 0,0501 . . . » SO_4 » 14,51
gr. 0,1201 richiesero $Na_2S_2O_3N/_{100}$ cc. 11,35 dal quale si deduce O attivo O » 7,55

Anche in questo caso dalle percentuali ottenute riportate sul diagramma (diagramma *B*) che segue segnando sulle ordinate le quantità di Co, Na, SO_4 ed O attivo e sulle ascisse le diverse concentrazioni della soda, poichè la quantità di sale cobaltoso e le sue concentrazioni sono rimaste costanti per tutte le esperienze, è reso manifesto il variare delle composizioni centesimali di questi composti e la loro reciproca corrispondenza.

DIAGRAMMA *B*.

Percentuali ottenute dai composti verdi del $CoSO_4.7H_2O$.

Il *nitrato cobaltoso* $Co(NO_3)_2.6H_2O$ si comporta analogamente a quanto si è detto per gli altri due sali del cobalto bivalente. Soltanto che nella reazione con soluzione di soda $^N/_{100}$ non si forma il precipitato verde.

Negli altri casi i composti verdi formati vennero raccolti e trattati come fu detto. Essi contengono Co, Na, N e trattati con acido solforico diluito in presenza di KJ, liberano J che si può dosare con soluzione $^{N}/_{100}$ di $Na_2S_2O_3$.

Il cobalto fu anche in questi composti determinato col metodo elettrolitico, il sodio per calcinazione del residuo della soluzione dopo la determinazione del Co, evaporata a secchezza, l'N col metodo Dumas; l'O attivo nel modo già detto.

Trattando cc. 100 di soluzione di $Co(NO_3)_2.6H_2O$ al 2,67 % con cc. 750 di NaOH $^{N}/_{50}$ si ottenne un composto che diede all'analisi questi risultati:

gr. 0,1627 di sostanza diedero gr. 0,0876 di Co . . .	trovato	Co %	54,08
e gr. 0,0103 di Na_2SO_4	»	Na »	0,90
gr. 0,1203 di sostanza diedero cc. 0,5 di N a 19° a 774 mm.	»	NO_3 »	2,12

Trattando cc. 100 di soluzione di $Co(NO_3)_2.6H_2O$ al 2,67 % con cc. 375 di NaOH $^{N}/_{25}$ si ottenne un composto che diede all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,1345 di sostanza diedero gr. 0,0668 di Co . . .	trovato	Co %	49,6
e gr. 0,0186 di Na_2SO_4	»	Na »	2,2
gr. 0,1564 di sostanza diedero N cc. 1 a 20° e 763,5 mm. .	»	NO_3 »	3,23

Da 200 cc. di soluzione $Co(NO_3)_2.6H_2O$ al 2,67 % e cc. 150 di NaOH $^{N}/_{10}$ si ottenne un composto, che diede all'analisi questi risultati:

gr. 0,1361 di sostanza diedero gr. 0,0694 di Co . . .	trovato	Co %	51,06
e gr. 0,0105 di Na_2SO_4	»	Na »	1,3
gr. 0,2755 di sostanza diedero N cc. 3,9 a 20° e 765,5 mm.	»	NO_3 »	7,17
gr. 0.1445 di sostanza richiesero cc. 20,6 di $Na_2S_2O_3N/_{100}$ da cui risulta			
O attivo		O »	11,38

Trattando cc. 200 di soluzione al 2,67 % di $Co(NO_3)_2.6H_2O$ con cc. 60 di soluz. $^{N}/_{2}$ di NaOH si ebbe un composto dal quale si ottennero questi risultati:

gr. 0,1537 di sostanza diedero Co gr. 0,0794 . . .	trovato	Co %	51,6
e Na_2SO_4 gr. 0,0097	»	Na »	1,04
gr. 0,1390 di sostanza N cc. 0,5 a 18° e 763,5 mm. . .	»	NO_3 »	1,86
gr. 0,1027 di sostanza impiegarono $Na_2S_2O_3N/_{100}$ cc. 9,90 da cui risulta			
O attivo %		O »	7,71

Trattando cc. 200 di soluzione al 2,67 % di $Co(NO_3)_2.6H_2O$ con cc. 30 di soluz normale di NaOH, si ottenne un composto che forni questi risultati:

gr. 0,1283 di sostanza diedero gr. 0,0727 di Co . . . trovato Co % 56,6
e Na_2SO_4 gr. 0,0060 . . . . » Na » 0,7
gr. 0,1421 di sostanza diedero N cc. 0,5 a 23° e 759 mm . » NO_3 » 1,72
gr. 0,1080 di sostanza impiegarono cc. 10,23 di $Na_2S_2O_3N/_{100}$ da cui risulta O attivo % . . . . O » 7,51

Il diagramma che segue (diagramma *C*) sul quale sono riportati i risultati ottenuti, come fu detto per gli altri, mette anche in questo

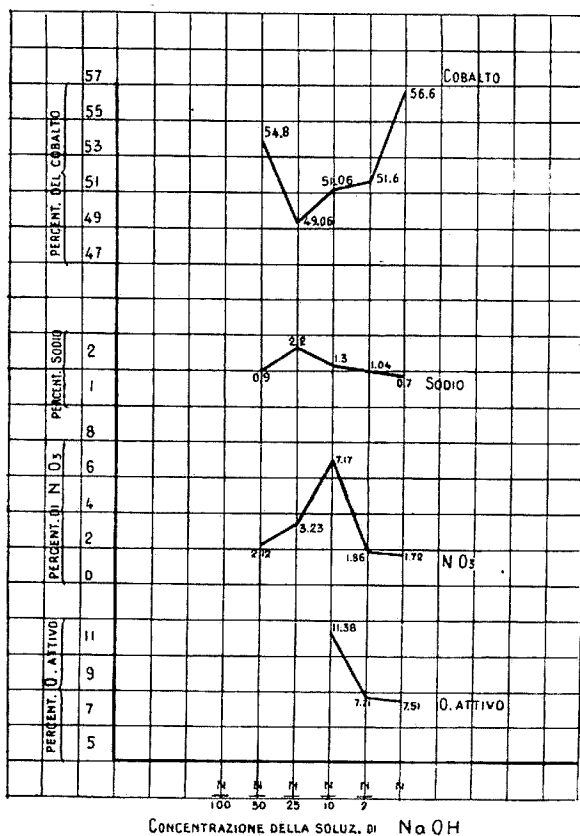



DIAGRAMMA *C*.

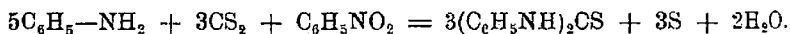
Percentuali ottenute dai composti verdi del $CO(NO_3)_2.6H_2O$.

caso in evidenza le ritmiche e corrispondenti variazioni riscontrate in modo continuo nella composizione centesimale di questo composto.

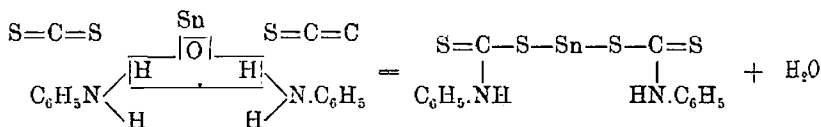
Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Luglio 1928.

CECCHETTI B. e SARTI U. — Azione del solfuro di carbonio sopra la benzidina in presenza di ossidi metallici.

È noto che quando si faccia agire il solfuro di carbonio sopra le ammine a debole calore si ottengono delle tiouree mentre si sviluppa idrogeno solforato il quale potrebbe condurre ad un equilibrio. Il Krulla [1] per rendere la reazione quantitativa, studiò il mezzo di eliminare l'idrogeno solforato, che si forma ossidandolo con H_2O_2 in presenza di zolfo (il quale catalizza il processo), oppure meglio con nitrobenzolo:

$$5C_6H_5{-}NH_2 + 3CS_2 + C_6H_5NO_2 = 3(C_6H_5NH)_2CS + 3S + 2H_2O.$$

Un'altra via che seguì fu quella di fare avvenire la reazione fra CS_2 e ammina in presenza degli idrati, ossidi e cloruri dei metalli pesanti, fra i quali si prestano molto bene a tale scopo Pb—Sn—As—Bi.

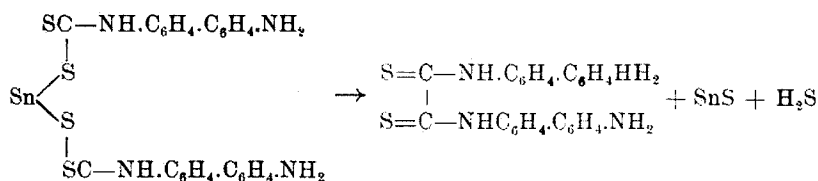
L'autore usando $Sn(OH)_2$ molto puro e ben secco, non notò nessun sviluppo d'idrogeno solforato e trovò che si era formato un composto intermedio metallico del tipo di un acido ditiocarbamminico.

$$\begin{array}{ccccc} S{=}C{=}S & & Sn & & S{=}C{=}C \\ & & \overline{|O|} & & \\ & |H & & H| & \\ C_6H_5N\langle & & & & \rangle N.C_6H_5 \\ & H & & H & \end{array} = \begin{array}{ccc} S{=}C{-}S{-}Sn{-}S{-}C{=}S & & \\ | & & | \\ C_6H_5.NH & & HN.C_6H_5 \end{array} + H_2O$$

Questi sali sublimano e si decompongono già a temperatura moderata e sono quasi insolubili nella maggior parte dei solventi, solubili in acetone oppure in alcool contenente acetone da cui per evaporazione precipitano sotto forma fioccosa. Per riscaldamento con acidi si forma il sale del metallo corrispondente e difeniltiourea normale.

L'autore adoperò nella reazione altri metalli pesanti ed in questo caso ottenne la completa formazione di tiourea senza passare attraverso il composto intermedio. Ci è sembrato interessante vedere se si poteva giungere applicando il metodo del Krulla ad un composto del tipo: R—NH—CS—CS—NHR, ossia passare a questo, dai composti intermedi

[1] Ber., 46, 2669 (1913).

ottenuti dall'Autore. A tale scopo abbiamo fatto reagire benzidina in soluzione alcoolica con CS_2 a freddo in presenza di SnO precipitato di fresco e ben secco ed agitando per diverse ore abbiamo ottenuto una sostanza giallo chiaro con piccolo svolgimento di calore. Filtrammo e lavammo il prodotto con alcool ed etere. Quindi l'abbiamo trattato con HCl concentrato onde sciogliere l'SnO rimasto incombinato e per decomporre il prodotto della reazione. La reazione si può ammettere che avvenga con tutta probabilità nel seguente modo:

$$\mathrm{Sn}\begin{cases}\mathrm{S-SC-NH.C_6H_4.C_6H_4.NH_2}\\ \mathrm{S-SC-NH.C_6H_4.C_6H_4.NH_2}\end{cases} \rightarrow \begin{matrix}\mathrm{S{=}C-NH.C_6H_4.C_6H_4HH_2}\\ |\\ \mathrm{S{=}C-NHC_6H_4.C_6H_4.NH_2}\end{matrix} + \mathrm{SnS} + \mathrm{H_2S}$$

L'analisi parrebbe confermare tale ipotesi. Che vi siano due gruppi amminici liberi, ce lo dimostra il fatto chè si può diazotare e copulare ed abbiamo ottenuto un composto colorato e colorante che dai risultati analitici ci conferma come probabile la formola sopra emessa.

PARTE SPERIMENTALE.

In un pallone abbiamo fatto reagire a freddo 5 gr. di benzidina in soluzione alcoolica con la quantità calcolata di solfuro di carbonio in presenza di Sn=O di fresco preparato e ben secco. La massa fu mantenuta per più ore in agitazione durante la quale si è notato lo sviluppo di una piccola quantità di calore. Quindi filtrammo alla pompa, lavammo ripetutamente sul filtro con alcool ed etere per eliminare completamente la benzidina incombinata.

Portammo il prodotto della reazione rimasto nell'imbuto in un pallone e lo trattammo numerose volte con acido cloridrico concentrato per asportare l'ossido di stagno incombinato e decomporre il prodotto della reazione.

Filtrammo alla pompa e lavammo ripetute volte con acqua, alcool ed etere. Il prodotto così ottenuto, essiccato nel vuoto su acido solforico, si presenta come una polvere microcristallina. Si decompone senza fondere. Sottoposta all'analisi ha dato i seguenti risultati:

		C	H	N
trov. %	:	69,60 ;	4,95 ;	12,71.
per $C_{26}H_{22}N_4S_2$ calc.	:	68,74 ;	4,8 ;	12,34.

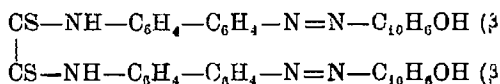
Per dimostrare che la sostanza ottenuta ha realmente due gruppi amminici liberi, l'abbiamo diazotata e successivamente copulata con β-naftolo in soluzione alcalina ed abbiamo ottenuto una sostanza colorata in rosso cupo sotto forma microcristallina insolubile nei comuni solventi, solubile in acido solforico concentrato con colorazione rosso-viola. Seccata su acido solforico nel vuoto si decompone sopra i 210° senza fondere.

Sottoposta all'analisi ha dato i seguenti risultati:

trov. %: C 72,74; H 5,35; N 11,70.

per $C_{46}H_{30}O_2N_6S_2$ calc. : 72,25; 4,20; 11,—.

Dato che il prodotto non si può purificare per cristallizzazione nell'analisi si trovano delle differenze un po' accentuate però possiamo concludere che al composto ottenuto compete probabilmente la formula:

$$\begin{array}{l} CS-NH-C_6H_4-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6OH\ (\beta \\ | \\ CS-NH-C_6H_4-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6OH\ (\beta \end{array}$$

Ritorneremo sull'argomento in una prossima pubblicazione.

Bologna. — Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università.

CECCHETTI B. e SARTI U. — Azione dell'allilsenfolo sulla benzidina.

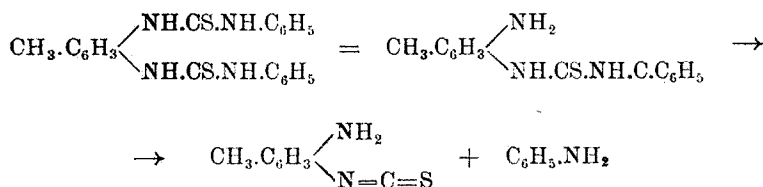
M. Jaffe [1], ottenne benzindindisenfolo per azione del tiofosgene sulla benzidina riscaldando sotto pressione.

I. Lellmann ed E. Würthner [2] in un loro interessantissimo lavoro hanno dimostrato che le tiouree arilate scaldate al loro punto di fusione si decomponevano dando diversi prodotti fra i quali i senfoli. Infatti prepararono fra le altre la difenilparatoluilentiourea e la diallilparatoluilenditiourea la prima riscaldandola al punto di fusione (181°), dava un sublimato di odore sgradevole che si scioglieva in alcool senza lasciare residuo e dopo breve tempo cristallizzava la difeniltiourea. Dal liquido residuo fortemente raffreddato non hanno potuto ottenere un

(1) Ber., 27, pag .1557. (2) Ann., 227-228, 206, 209 (1885).

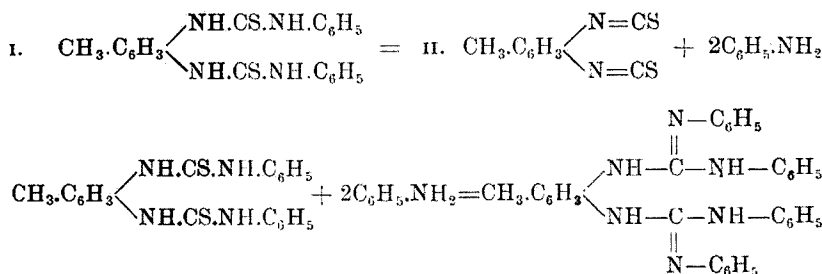
composto ben caratterizzato. Ne dedussero quindi che la decomposizione di questo derivato dell'urea con tutta probabilità avveniva secondo le seguenti reazioni. Una molecola di urea si scinde dando fenilsenfolo e amido feniltiourea questa si decompone a sua volta dando anilina ed un'amido senfolo secondo lo schema:

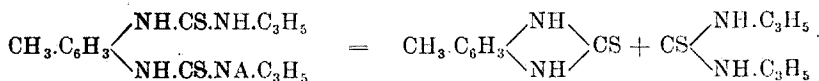
$$CH_3.C_6H_3\begin{cases} NH.CS.NH.C_6H_5 \\ NH.CS.NH.C_6H_5 \end{cases} = CH_3.C_6H_3\begin{cases} NH_2 \\ NH.CS.NH.C.C_6H_5 \end{cases} \rightarrow$$

$$\rightarrow \quad CH_3.C_6H_3\begin{cases} NH_2 \\ N{=}C{=}S \end{cases} + C_6H_5.NH_2$$

L'anilina si combinerebbe col senfolo dando una tiocarbanilide.

Inoltre anche le ipotesi della formazione di guanidinderivati non può essere scartata a priori. La reazione potrebbe avvenire per il fatto che una molecola dell'urea si scinde in due molecole di anilina e di fenilendisenfolo. Questo si combinerebbe con un'altra molecola dell'urea e si formerebbe quindi la toluilentetrafenildiguanidina:

$$\text{I.} \quad CH_3.C_6H_3\begin{cases} NH.CS.NH.C_6H_5 \\ NH.CS.NH.C_6H_5 \end{cases} = \text{II.} \quad CH_3.C_6H_3\begin{cases} N{=}CS \\ N{=}CS \end{cases} + 2C_6H_5.NH_2$$

$$CH_3.C_6H_3\begin{cases} NH.CS.NH.C_6H_5 \\ NH.CS.NH.C_6H_5 \end{cases} + 2C_6H_5.NH_2 = CH_3.C_6H_3\begin{cases} NH-C(=N-C_6H_5)-NH-C_6H_5 \\ NH-C(=N-C_6H_5)-NH-C_6H_5 \end{cases}$$

Gli Autori anche riguardo alla diallilparatoluilenditiourea ammisero che potessero avvenire analoghe reazioni già descritte riguardo alla difenilparatoluilenditiourea oppure secondo il seguente schema:

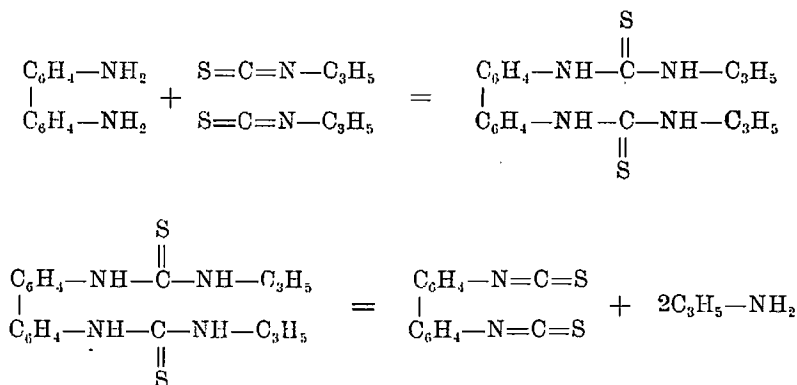
$$CH_3.C_6H_3\begin{cases} NH.CS.NH.C_3H_5 \\ NH.CS.NA.C_3H_5 \end{cases} = CH_3.C_6H_3\begin{cases} NH \\ NH \end{cases}CS + CS\begin{cases} NH.C_3H_5 \\ NH.C_3H_5 \end{cases}$$

Il Lussy [3] ha osservato decomposizioni simili per trattamento della difenilparatoluilenditiourea con HCl.

[3] Ber., 8, pag. 671.

Se le reazioni avvengono contemporaneamente, non potrebbe sorprendere il fatto della formazione di prodotti resinosi, come Lellmann e Würthner ottennero nelle decomposizioni, perchè i vari prodotti della reazione sarebbero in parte liquidi ed in parte solidi; notarono inoltre che riscaldando lungamente il prodotto di reazione in soluzione alcoolica avvenivano decomposizioni analoghe a quelle descritte.

Per tuttociò che abbiamo sopra citato, ci è parso possibile ottenere il benzidindisenfolo facendo agire direttamente allilsenfolo e benzidina. Anche in questo caso abbiamo ottenuto immediatamente il composto di biaddizione già preparato dallo Schiff [1] di cui però non dà le proprietà caratteristiche. Per prolungato riscaldamento a bagno di sabbia nelle stesse condizioni abbiamo potuto ottenere un prodotto di proprietà diverse della ditiourea dello Schiff, la reazione si può ammettere che avvenga secondo il seguente schema:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-NH_2 \\ | \\ C_6H_4-NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} S=C=N-C_3H_5 \\ \\ S=C=N-C_3H_5 \end{array} = \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad S \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_4-NH-C-NH-C_3H_5 \\ | \\ C_6H_4-NH-C-NH-C_3H_5 \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad S \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad S \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_4-NH-C-NH-C_3H_5 \\ | \\ C_6H_4-NH-C-NH-C_3H_5 \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad S \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4-N=C=S \\ | \\ C_6H_4-N=C=S \end{array} + 2C_3H_5-NH_2$$

Infatti non si ha sviluppo di idrogeno solforato, quindi si può ammettere che la decomposizione del composto di biaddizione avvenga secondo lo schema (I) e si arresta alla prima fase (II).

PARTE SPERIMENTALE.

Abbiamo fatto reagire in un pallone munito di refrigerante a ricadere gr. 10 di benzidina con gr. 50 di allilsenfolo. La reazione è avvenuta istantaneamente formandosi un composto di colore scuro, che dopo

[1] Ber., 11, 830 (1878).

raffreddamento fu filtrato alla pompa, ottenendosi così una sostanza cristallina di color grigio chiaro insolubile nei comuni solventi. Purificata per successivi e ripetuti lavaggi con alcool ed etere e seccata nel vuoto fonde a 243° da ciò deducemmo che tale reazione non conducesse alla formazione del benzidindisenfolo. Infatti l'analisi ci dimostrò trattarsi del prodotto di biaddizione della benzidina con l'allilsenfolo. Sostanza preparata in altro modo dallo Schiff.

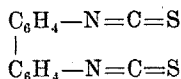
Ossidata con acido nitrico concentrato dà una sostanza di colore rosso vivo solubile in alcool e che fonde a 176° e che non fu analizzata.

Ripetemmo l'esperienza precedente impiegando questa volta gr. 10 di benzidina e gr. 100 di allilsenfolo e riscaldando per 4 ore circa a ricadere su bagno di sabbia. Durante l'ebollizione ci siamo accertati che non avveniva sviluppo d'idrogeno solforato. Dopo raffreddamento, il prodotto della reazione fu filtrato alla pompa e si ottenne un composto insolubile in alcool ed etere, solubile in acetone, cloroformio e benzolo.

Questo composto purificato fonde a 203°, quindi aveva lo stesso punto di fusione del composto dello Jaffè. Sottoposto all'analisi ci ha dato i seguenti risultati:

	trov. %:	C 62,68;	H 3,80;	N 10,90.
per $C_{14}H_8N_2S_2$	calc. :	62,68;	2,98;	10,44.

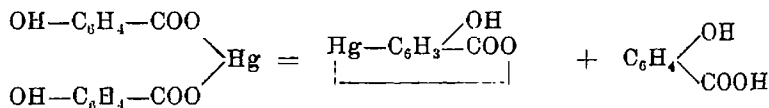
Quindi trattasi con tutta probabilità del benzidindisenfolo:

$$\begin{array}{l} C_6H_4—N=C=S \\ | \\ C_6H_4—N=C=S \end{array}$$

Ci proponiamo di tornare sopra tale argomento in modo da poter isolare anche il composto di monoaddizione e successivamente preparare il benzidinsenfolo.

Bologna. — Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università.

CECCHETTI B. e GODI E. — Azione dell'acetato di mercurio sopra l'acido di fenilcinconinico.

Il Buroni ([1]) ottenne il salicilato di mercurio $(OH-C_6H_4-COO)2Hg$ trattando una molecola di salicilicato sodico con mezza molecola d'acetato mercurico. Però notò che il prodotto ottenuto si trasforma con grandissima facilità in anidride ossi-mercurio-salicilica:

$$\begin{matrix} OH-C_6H_4-COO \\ OH-C_6H_4-COO \end{matrix}\!\!>Hg = \underbrace{Hg-C_6H_3{<}^{OH}_{COO}}_{} + C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$$

Egli ammetteva che questa trasformazione avvenisse spontaneamente coll'andar del tempo, specialmente se il composto non era abbastanza secco. La trasformazione è rapida per opera del calore. Questa trasformazione la riconobbe trattando il salicilato di mercurio neutro con idrato di sodio diluito, filtrò per separare l'HgO giallo formatosi dal salicilato non ancora alterato, e fece passare una corrente di CO_2 nel liquido. L'anidride ossimercuriosalicilica si separò in forma di polvere bianca.

Il Pesci ([2]) ottenne pure un prodotto contenente mercurio nucleare dell'acido benzoico facendo reagire detto acido con acetato mercurico a temperatura elevata. Avendo osservato, che trattando una soluzione alcoolica di acido α-fenilcinconinico con cloruro mercurico si otteneva un precipitato bianco cristallino, abbiamo creduto opportuno vedere come reagiva l'acido α-fenilcinconinico con l'acetato mercurico dapprima a freddo operando con una molecola di acido α-fenilcinconinico e con mezzo di acetato mercurico, poi con quantità equimolecolare a caldo. Abbiamo potuto constatare nel primo caso la formazione del sale neutro di Hg che i risultati dell'analisi ci hanno confermato e nel secondo caso con tutta probabilità la formazione dell'anidride ossimercuriodifenilcinconinica.

([1]) Questa Gazzetta, **32**, 2 (1902). ([2]) Questa Gazzetta, **32**, 2 (1902).

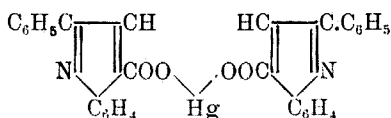
PARTE SPERIMENTALE.

Primo derivato. — Prendemmo gr. 5 di acido α-fenilcinconinico, lo sciogliemmo in alcool a 95°, quindi lo trattammo con la quantità d'acetato mercurico lievemente acido per acido acetico corrispondente ad ogni molecola di acido, mezzo di acetato di mercurio. Si ottiene in precipitato pesante che filtrato alla pompa e lavato ripetutamente con alcool ed etere e seccato su acido solforico nel vuoto, si presenta come una polvere cristallina di color giallo chiaro, insolubile nei comuni solventi che si decompone senza fondere anche a temperatura non molto elevata.

Sottoposta all'analisi, ha dato i seguenti risultati:

		C	H	Hg
	trov. %:	54,56;	3,15;	28,34.
per $C_{32}H_{20}O_4N_2Hg$	calc. :	55,17;	2,89;	28,73.

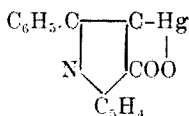
Trattasi quindi con ogni probabilità del sale neutro dell'acido α-fenilcinconinico:

C_6H_5C — CH HC — $C.C_6H_5$
N COO \ / $.OOC$ N
C_6H_4 Hg C_6H_4

Secondo derivato. — La preparazione fu eseguita analogamente alla precedente solo operammo su quantità equimolecolari ed a caldo. Ottenemmo rapidamente un precipitato pesante che filtrato e lavato ripetutamente con alcool ed etere ed essiccato nel vuoto su H_2SO_4 si presentava sotto forma microcristallina insolubile nei comuni solventi, solubile in acido acetico concentrato da cui però non si può ottenere cristallino. Non fonde ma si decompone lentamente. Sottoposta all'analisi ha dato i seguenti risultati:

		C	H	Hg
	trov. %:	42,13;	2,83;	43,90.
per C_6H_9O2NHg	calc. :	42,95;	2,02;	44,64.

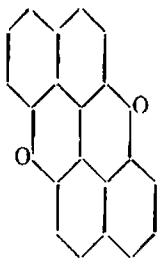
Trattasi con ogni probabilità quindi dell'anidride ossimercurio-α-fenilcinconinica:

$C_6H_5.C$ — $C\text{-}Hg$
N COO
C_5H_4

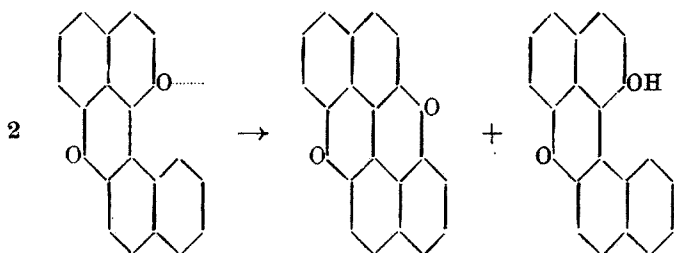
Bologna. — Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università.

CORBELLINI A. e VIETTI F. — Derivati del diossido di dinaftilene. - Nota I.

Il diossido di dinaftilene, che presenta un alto grado di stabilità e probabilmente una struttura tali da richiamare alcuni composti a nuclei condensati da cui derivano coloranti modernamente pregiati, è stato finora poco studiato, particolarmente nei suoi derivati che potrebbero appunto essere già per se stessi dei coloranti, oppure essere utilizzati per la loro preparazione.

Il diossido di dinaftilene si ottiene con relativa facilità ed alto rendimento dal β-naftolo, il che potrebbe costituire una sicura base economica nell'eventuale sua applicazione alla fabbricazione di colori.

Bunzly e Decker [1] ossidando il β-dinaftolo con una soluzione alcalina di ferricianuro di potassio ottennero, accanto all'acido β-ossinaftoil-ortobenzoico (acido già preparato da Walder [2] per ossidazione del β-dinaftolo con permanganato), un composto $C_{20}H_{12}O_3$ di costituzione sconosciuta, il quale per sublimazione perde una molecola d'acqua e fornisce un nuovo composto $C_{20}H_{10}O_2$ fondente a 245° al quale venne attribuito dai predetti AA. la formula ciclica:

ed in relazione a ciò denominato diossido di dinaftilene.

Pummerer e Frankfurter [3] ottennero lo stesso composto per ossidazione del β-dinaftolo con ossido d'argento e per decomposizione del deidro-ossi-ossido di dinaftilene secondo l'equazione:

(1) Ber., 38, 3269 (1905); Ber., 39, 3070 (1906). (2) Ber., 16, 299 (1883). (3) Ber., 47, 1472 (1914).

H. Mayer ([4]) accenna alla sua preparazione per distillazione dei naftoli con ossido di rame.

Recentemente Pummerer, Prell e Rieche ([5]) hanno particolarmente studiato la sua preparazione allo scopo di chiarire alcune reazioni del deidro-ossi-ossido di dinaftilene e le loro ricerche hanno condotto a due metodi di preparazione del diossido. Il primo, dovuto a Prell, si fonda sulla decomposizione del sale di rame del β-dinaftolo (ottenuto da una sua soluzione alcalina con acetato di rame) per riscaldamento a 280°-290°; rimane però ancora del β-dinaftolo inalterato ed il rendimento non è molto alto (52 % del teorico). Il secondo, dovuto a Rieche, si basa sull'ossidazione del β naftolo con ossido di rame precipitato in presenza di nitrobenzolo (rendimento 80 %) ([6]).

In generale si ottiene il diossido anche per riscaldamento diretto del β-dinaftolo con ossidanti diversi: biossido di piombo, anidride arsenica, biossido di manganese.

Alcuni brevetti hanno messo recentemente in rilievo l'importanza tecnica del diossido di dinaftilene.

Jinkichi Inouye ([7]) tratta della preparazione di inchiostri color porpora scuro resistenti all'acqua costituiti da soluzioni ammoniacali di acidi polinitrosolfonici del diossido di dinaftilene, che egli ottiene direttamente dal β-naftolo riscaldandolo sotto pressione con ossido di rame o biossido di manganese.

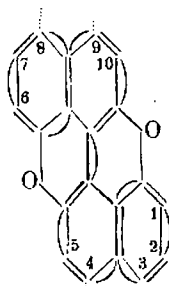
R. Thyll e W. Schmid ([8]) ottengono il diossido di dinaftilene per riscaldamento del sale di rame del β-dinaftolo in corrente d'aria o di vapore a 220-230°. Parte del prodotto sublima, parte rimane nella massa di reazione; resta anche qui inalterato una parte del β-dinaftolo. Il bre-

([4]) Z. ang. chem., 37, 797 (1924). ([5]) Ber., 59, 2159 (1926); Ber., 59, 2161 (1926). ([6]) Il punto di fusione del prodotto preparato dai suddetti AA. è alquanto più basso (240°) di quello stabilito da Bnnzly (245°). ([7]) Z. B., I, 3379 (1926), brevetto francese N. 600390 (1925). ([8]) Z. B., I, 818 (1927); Ind. e Chem., 46, 470 (1927), brevetto svizzero numero 114913 (1925).

vetto tratta poi dei coloranti al tino costituiti dal chinone, dagli alogeno-chinoni, dagli amino-chinoni, e da derivati N-alchilici ed arilici di questi ultimi; mette in rilievo la loro resistenza alla luce ed agli acidi.

La D. R. P. 454700 (1924) [9] tratta della preparazione del diossido di dinaftilene dal sale di rame del β-dinaftolo e per ossidazione di quest'ultimo mediante ossido di rame; è una ripetizione dei metodi già citati di Pummerer, Prell e Rieche.

Fra questi diversi metodi di preparazione del diossido abbiamo preso in esame quello che si basa sull'ossidazione del β-dinaftolo con ossido di rame. Abbiamo semplificato il procedimento usato da Pummerer eliminando il nitrobenzolo, aumentando l'ossido di rame ed elevando la temperatura di reazione ottenendo un miglior rendimento.

Se effettivamente il diossido di dinaftilene corrisponde alla formula attribuitagli si hanno dieci idrogeni sostituibili; in base alla regola di Thiele la sua formula si può rappresentare nel modo seguente:

e prevedere quindi che le posizioni più facilmente sostituibili sono le α: 3, 4, 8, 9.

Le esperienze da noi eseguite mostrano che il diossido reagisce con grandissima facilità con i diversi reagenti: cloro, bromo, acido nitrico e si condensa facilmente con cloruro di benzoile ed anidride ftalica.

Ci limitiamo in questa nota a comunicare alcuni derivati disostituiti e tetrasostituiti dei quali stiamo studiando la posizione di sostituzione.

Dobbiamo ricordare infine che in stretta relazione con i derivati bisostituiti è il chinone che si ottiene dal diossido con diversi ossidanti e che è già per se stesso un colorante al tino.

[9] Z. B., I, 2665 (1928).

PARTE SPERIMENTALE.

Diossido di dinaftilene.

Gr. 286 (1 mol.) di β-dinaftolo greggio preparato per ossidazione del β-naftolo con cloruro ferrico si fanno reagire con 336 gr. di ossido di rame precipitato riscaldando la miscela per 4-5 ore a 300-310° in un recipiente munito di agitatore.

La reazione è completa quando, trattando un campione della massa ben polverizzato con idrato sodico diluito, il filtrato non precipita con gli acidi (assenza di β-dinaftolo).

Il prodotto della reazione, che si presenta come una massa compatta verde scura, si polverizza finemente e si estrae con clorobenzolo in modo da ottenere delle soluzioni di diossido non molto concentrate: gr. 100 di solvente su gr. 15 di prodotto. Dalla soluzione, decolorata con carbone animale e concentrata, si separa per raffreddamento il diossido di dinaftilene quasi puro fondente a 238°; rendimento 84 %. Ricristallizzandolo dal benzolo si ottiene puro sotto forma di aghetti giallo chiari fondenti a 240°.

Con questo procedimento abbiamo notevolmente semplificato la preparazione di Pummerer e Rieche, i quali estraggono dapprima il prodotto della reazione in un soxhlet con clorobenzolo, o cloroformio, e purificano poi il prodotto greggio mediante distillazione.

L'aggiunta di nitrobenzolo ed una minor quantità di ossido di rame consigliate dagli stessi AA. non modifica l'andamento della reazione: questa si completa in 3-4 ore con un rendimento, sembra, un poco più elevato 87 %.

Diclororiderivato.

Ad evitare la formazione di composti fortemente clorurati, abbiamo operato la clorurazione con cloro nascente ottenuto per reazione fra acido cloridrico ed acqua ossigenata in modo da dosare esattamente il cloro posto in reazione seguendo il metodo già usato per clorurare il perilene [10].

Il cloro deve essere esattamente in proporzione al diossido; anche un piccolo eccesso provoca la formazione di composti ad un tenore in

[10] *A. Zinke* ed *A. Pongratz*, Ber., 58, 330 (1925).

cloro più alto i quali non si riescono a separare neanche con ripetute cristallizzazioni da solventi diversi.

Gr. 10 di diossido si sciolgono in 400 cmc. di nitrobenzolo; nella soluzione riscaldata a b. m. si aggiungono contemporaneamente agitando una miscela di 30 cmc. di acido cloridrico concentrato e 180 cmc. di acido acetico ed una miscela di 7 gr. di acqua ossigenata al 34 % accuratamente titolata e 90 cmc. di acido acetico; l'introduzione dura circa un'ora e mezza. All'inizio della reazione la soluzione imbrunisce, e, man mano che essa procede, si separa un prodotto giallo; si lascia a sè per una notte, si filtra e si lava con alcool.

Il prodotto greggio fonde a 241°-243°; si purifica cristallizzandolo ripetutamente col nitrobenzolo fino a punto di fusione costante; il prodotto puro si presenta in aghi gialli feltrati fondenti a 259°. La determinazione del cloro ha dato:

trov. %: 20,23.

per $C_{20}H_8O_2Cl_2$ calc. : 20,21.

Il cloroderivato è insolubile in etere ed in alcool, poco solubile in solfuro di carbonio, acido acetico, benzolo, solubile in clorobenzolo, piridina, nitrobenzolo; si scioglie a freddo in acido solforico concentrato con colorazione violetta, per diluizione con acqua si separa sotto forma di fiocchi gialli; per riscaldamento la soluzione imbrunisce.

Dibromoderivato.

Abbiamo eseguito la bromurazione del diossido sulla sua sospensione in solfuro di carbonio; come si è detto per il cloroderivato è anche qui necessario dosare accuratamente il bromo posto in reazione per evitare la formazione di composti a più alto tenore in bromo che non si possono separare per cristallizzazione frazionata.

Gr. 10 di diossido finemente polverizzati sospesi in 200 cmc. di solfuro di carbonio si fanno reagire gradatamente con una soluzione di 11,33 gr. di bromo in 50 cmc. di solfuro di carbonio. L'ossido reagisce prontamente colorandosi in verde scuro. Si lascia reagire la miscela per qualche tempo sbattendola di frequente, indi si filtra il solfuro di carbonio che contiene ancora un po' di bromo, ed il prodotto greggio giallo-verde (punto di fusione 250-256°) si purifica cristallizzandolo ripetutamente dal clorobenzolo; il prodotto puro si presenta sotto forma di aghetti giallo chiari feltrati fondenti a 277°. La determinazione del bromo ha dato:

trov. %: 36,22.

per $C_{20}H_8O_2Br_2$ calc. : 36,34.

La solubilità del dibromoderivato nei diversi solventi è pressochè la stessa del dicloroderivato; analogo è il suo comportamento con l'acido solforico concentrato.

Tetrabromoderivato.

Gr. 5 di diossido si bromurano nelle stesse condizioni descritte per il dibromo con un eccesso di bromo (4 cmc.). Il prodotto greggio verde-chiaro fondente intorno a 300° cristallizzato ripetutamente dal nitrobenzolo fornisce un composto in aghetti feltrati giallo-chiari fondenti a 345°. La determinazione del bromo ha mostrato che non si tratta del tetrabromoderivato puro $C_{20}H_6O_2Br_4$, poichè il suo tenore in bromo (51,14 %), è alquanto minore di quello che ad esso compete (53,48 %). Lo abbiamo quindi nuovamente bromurato con un eccesso di bromo ottenendo dopo cristallizzazione dal nitrobenzolo un prodotto con un contenuto in bromo (52,21 %) molto vicino al tetraderivato.

Il tetrabromoderivato fonde a 349-351°, è meno solubile nei diversi solventi del dibromo; è solubile in nitrobenzolo, nitrotoluolo, piridina, in acido solforico concentrato con colorazione bleu-violetta.

Dinitroderivato.

Fra i nitroderivati del diossido di dinaftilene sono già noti il tetranitro e l'esanitro ([11]).

Gr. 5 di diossido finemente polverizzati si sospendono in circa 80 cmc. di tetracloruro di carbonio; aggiungendo 100 cmc. di acido nitrico d. 1,2 il diossido si nitra immediatamente colorandosi in rosso-scuro. Si agita energicamente la sospensione e, dopo averla lasciata a sè alcune ore, la si diluisce fortemente con acqua, si distilla il tetracloruro e si filtra il prodotto rosso così ottenuto. Si secca e si cristallizza il prodotto greggio ripetutamente dal nitrobenzolo; si ottiene una polvere rosso-scura. La determinazione dell'azoto ha dato:

trov. %: 7,63.

per $C_{20}H_8O_2(NO_2)_2$ calc. : 7,53.

Il dinitro derivato è insolubile in etere, alcool, solfuro di carbonio; poco solubile in acido acetico, clorobenzolo, xilolo; solubile in nitrobenzolo, piridina, anilina, in idrato sodico concentrato.

([11]) *Bunzly* e *Decker*, (loc cit.). *Jinkichi*, brevetto francese N. 600390 (loc. cit.).

Per ridurlo è necessario averlo sotto forma suddivisa, il che si ottiene sciogliendolo a freddo in acido solforico concentrato e precipitandolo sotto forma di fiocchi bruni diluendo con acqua la soluzione violetta. In tali condizioni è solubile in idrato sodico diluito e si può quindi facilmente ridurlo sia operando con idrosolfito sodico sulla soluzione alcalina, sia mediante cloruro stannoso ed acido cloridrico in sospensione acquosa. Il prodotto giallo fioccoso che in quest'ultimo caso si ottiene, imbrunisce all'aria; sulla sua natura nulla possiamo ancora dire.

DIBENZOILDERIVATO.

Gr. 5 di diossido (1 mol.) si sospendono in 100 cmc. di solfuro di carbonio, si aggiungono gr. 5 di cloruro di benzoile (2 mol.), poi gradatamente gr. 5 di cloruro di alluminio (2 mol. = 4,70). La reazione ha luogo immediatamente con formazione di una massa peciosa violetto-scura; si lascia a sè per una notte, si riscalda a ricadere a b. m. per alcune ore e si distilla il solfuro di carbonio. Si decompone il composto di alluminio con acido cloridrico, si bolle per qualche tempo, si filtra e si cristallizza il prodotto secco colorato in giallo dal clorobenzolo.

Dopo ripetute cristallizzazioni si ottiene il prodotto puro sotto forma di aghetti gialli fondenti a 318,5°. All'analisi ha dato:

trov. %: C 82,99; H 3,64.

per $C_{20}H_8O_2(C_6H_5CO)_2$ calc. : 83,24; 3,70.

Il dibenzoilderivato è insolubile in etere, poco solubile in solfuro di carbonio, alcool, acido acetico, solubile in benzolo, clorobenzolo, nitrobenzolo, piridina; con acido solforico concentrato a freddo dà una soluzione bleu-violetta che a caldo imbrunisce, e dalla quale precipita sotto forma di fiocchi gialli diluendo cen acqua. Sublima decomponendosi parzialmente.

MONOFTALOILDERIVATO.

Abbiamo eseguito la condensazione in benzolo come è indicato per altri idrocarburi ([12]).

Gr. 5 di diossido (1 mol.), si fondono con gr. 2,6 (1 mol.) di anidride ftalica evitando il più possibile le perdite per sublimazione; la

([12]) *G. Heller*, Ber., 41, 3627 (1908).

miscela solidificata si polverizza finemente e si sospende in 200 cmc. di benzolo anidro. Si introducono lentamente agitando gr. 5 di cloruro di alluminio (2 mol. = 4,70 gr.); riscaldando verso 40-50° si inizia la reazione mentre il benzolo si colora in bleu e al fondo si deposita il composto di alluminio sotto forma di una massa peciosa.

Si completa la reazione riscaldando la miscela moderatamente al b. m. per alcune ore fin quando cessa lo sviluppo di acido cloridrico; si distilla il solvente, si riprende il residuo con acqua che, decomponendo il composto con il cloruro d'alluminio, dà luogo alla formazione del sale di alluminio dell'acido $C_{20}H_9O_2.CO.C_6H_4.COOH$.

Questo sale si decompone trattandolo con idrato sodico, si filtra la soluzione del sale sodico colorata in rosso, e da questa si precipita con acido cloridrico l'acido libero sotto forma di fiocchi aranciati.

Il prodotto secco si cristallizza ripetutamente dal clorobenzolo; purificato si presenta sotto forma di aghetti aranciati. L'analisi ha dato:

trov. %: C 77,89; H 3,47.

per $C_{20}H_8O_5$ calc. : 78,12; 3,28.

Il monoftaloilderivato riscaldato sopra 350° si decompone prima di fondere; è insolubile nei solventi a basso punto di ebollizione, solubile in nitrobenzolo e piridina; si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione verde.

Diftaloilderivato.

Si procede come si è detto per il monoftaloilderivato, naturalmente usando una quantità doppia di anidride ftalica e di cloruro di alluminio.

Il prodotto greggio si purifica cristallizzandolo ripetutamente dal nitrotoluolo; l'acido puro si presenta in aghetti gialli che riscaldati sopra 350° si decompongono prima di fondere. L'analisi ha dato:

trov. %: C 74,49; H 3,33.

per $C_{20}H_8O_2(CO.C_6H_4COOH)_2$ calc. : 74,72; 3,14.

Il diftaloilderivato è insolubile nei solventi a basso punto di ebollizione, poco solubile in nitrobenzolo, xilolo, piridina, più solubile in nitrotoluolo; si scioglie acido solforico concentrato con colorazione verde.

Stiamo ora estendendo lo studio dei derivati del diossido di dinaftilene sia per indagarne la costituzione, sia per svilupparne le applicazioni.

RIASSUNTO.

1. Vennero esaminati i metodi di preparazione del diossido di dinaftilene e venne sviluppato un processo di preparazione che presenta interesse anche dal lato applicato.

2. Vennero preparati e studiati il dicloro-, dibromo-, tetrabromoderivato del diossido di dinaftilene ed il dinitroderivato.

3. Sono state studiate le reazioni di condensazione del cloruro di benzoile e dell'anidride ftalica col diossido predetto.

Milano. — Istituto di Chimica Industriale della R. Università.

CIUSA R. — Ricerche sulla stricnina e brucina [1]. - Nota VIII.

Per azione del bromo sulla soluzione acetica della isostricnina sin dal 1912 avevo ottenuto un perbromuro rosso, per scomposizione del quale con alcool bollente o con carbonato sodico ottenni derivati della base tribromurata $C_{21}H_{21}ON_2Br_3$. Questo tribromoderivato deriverebbe dalla isostricnina per addizione di una molecola di bromo ad un doppio legame, e per sostituzione di un atomo di bromo ad un idrossile [2].

L'esistenza dell'idrossile fu poi da me definitivamente dimostrato colla preparazione di una benzoilisostricnina, impiegando il metodo alla piridina. Tale derivato benzoilico fonde a 174° e da sali assai stabili coi diversi acidi compreso l'acido benzoico : si tratta quindi di un derivato benzoilico all'ossigeno [3].

Recentemente A. E. Oxford, W. H. Perkin jun. ed R. Robinson, che non conoscevano le mie ricerche, hanno descritto una O-acetilisostricnina [4] portando così una nuova conferma all'esistenza dell'idrossile da me precedentemente dimostrato.

Gli stessi AA. ottengono una diidroisostricnina, capace di dare alla sua volta un derivato acetilico all'ossigeno, cosa che si accorda assai

(1) Vedasi questa Gazzetta, 54, 202. (2) Rend. Accad. Lincei, 21, II, 84; id. id., 23, II, 480. (3) Rend. Accad. Lincei, 28, II, 185. (4) J. Am. Chem. Soc., 2396 (1927).

bene coll'esistenza del doppio legame da me ammesso nelle molecole della isostricnina. Queste ricerche, per mancanza di mezzi adeguati, dovranno subire una sosta; spererei tuttavia di poterle continuare indisturbate.

Bari. — Istituto di Chimica della R. Università.

PASSERINI L. — Analisi coi raggi X dell'arseniuro di cadmio e dell'anidride arseniosa.

L'esame coi raggi x di composti non ionici del tipo A_2B_3 è già stato oggetto di alcuni precedenti lavori nei quali sono stati trattati degli arseniuri (¹) e dei fosfuri (²) di metalli bivalenti.

Questo complesso di ricerche tende allo scopo di poter stabilire quali modificazioni strutturali subisce un composto A_2B_3 per la sostituzione di A o B con altri elementi a diametro atomico differente e le relazioni che esistono tra le dimensioni degli atomi sostituenti e la struttura cristallina del composto.

Avendo osservato, per la serie dei fosfuri, che quello di cadmio cristallizza nella stessa forma di quelli di magnesio e zinco, ho ritenuto che pure l'arseniuro di cadmio abbia una struttura cristallina analoga a quella degli arseniuri di magnesio e zinco. I risultati dell'analisi coi raggi X dell'arseniuro di cadmio, che sono qui riportati, confermano questa ipotesi.

L'analogia nelle dimensioni reticolari degli arseniuri dei metalli bivalenti con quelle dell'anidride arseniosa, che già è stata accennata in un precedente lavoro sugli arseniuri di metalli bivalenti, mi ha indotto a riprendere, con il metodo delle polveri, l'esame dell'anidride arseniosa, che Bozorth (³) ha esaminato col metodo di Laue e del cristallo rotante. Questo allo scopo di determinare la sensibilità del metodo delle polveri per i casi di strutture che posseggono una cella elementare di grandi dimensioni e confermare così la grandezza delle celle degli arseniuri metallici. Il metodo delle polveri ha permesso inoltre di determinare con una maggiore esattezza le dimensioni reticolari dell'anidride arseniosa.

(¹) *G. Natta* e *L. Passerini*, questa Gazzetta, 58, 541 (1928). (²) *L. Passerini*, questa Gazzetta, 58, 655 (1928). (³) *Bozorth*, J. Am. Chem. Soc., 45, 1621 (1923).

Arseniuro di cadmio

L'As_2Cd_3 è stato ottenuto per combinazione diretta degli elementi facendo agire vapori di arsenico su cadmio ad una temperatura di circa 700° [1]. Il prodotto ha apparenza metallica, è microcristallino, ha una notevole durezza ma è piuttosto fragile e si lascia facilmente polverizzare in un mortaio, dando una polvere di color grigio scuro.

Ho analizzato questo composto coi raggi X, col metodo delle polveri e usando un tubo Phylips; ne ho eseguito varie fotografie, per alcune servendomi delle radiazioni K_α K_β emesse da un anticatodo di rame, per altre di quelle di un anticatodo di nichel. Queste ultime presentano una maggiore nettezza.

TABELLA N. 1.

h k l	λ	sen θ/2	d	a	I. oss.	I. calc.
0 0 2	α	0,296	2,792	5,58	md	73
2 0 2	β	0,344	2,174	6,15	d	—
2 0 2	α	0,378	2,187	6,18	f	748
1 3 1	β	0,402	1,862	6,17	dd	—
1 3 1	α	0,441	1,877	6,22	md	126
2 2 2	α	0,461	1,793	6,21	d	56
0 0 4	α	0,531	1,558	6,23	m	267
3 3 1	α	0,575	1,440	6,27	md	96
2 2 4	β	0,587	1,274	6,24	d	—
2 2 4	α	0,647	1.281	6,26	f	861
1 5 1 / 3 3 3	α	0,686	1,208	6,27	md	81 / 27
3 5 1	β	0,709	1,056	6,25	dd	—
4 0 4	α	0,745	1,112	6,29	mf	374
2 0 6	β	0,755	0,992	6,28	dd	—
3 5 1	α	0,778	1,064	6,30	mf	142
4 2 4	α	0,791	1,047	6,29	mf	602
2 0 6	α	0,833	0,994	6,29	mf	665
3 3 5	α	0,801	0,961	6,30	dd	64

[1] *Granger*, Compt. rend., 138, 574 (1904); Bull. Soc. Chim., III, 31, 568 (1904).

Nella tabella N. 1 sono riportati i dati avuti dal calcolo di un fotogramma, eseguito con anticatodo di nichel, pei seni degli angoli di riflessione, le distanze reticolari, gli indici delle faccie che hanno prodotto riflessione, i valori della cella elementare, le intensità osservate e quelle calcolate.

Le linee del fotogramma si ordinano, sui diagrammi di Hull, abbastanza bene pel sistema cubico, dando come lato della cella elementare $a = 6{,}29$ Å.

Per la densità calcolata in base al volume della cella elementare $248{,}85 \times 10^{-24}$ cmc. ed al peso molecolare del composto moltiplicato per $1{,}66\ 10^{-24}$ gr. (peso assoluto dell'atomo di idrogeno), si trova un valore sufficientemente vicino a quello sperimentale, determinato da Granger in 6,21 [5], solo ammettendo che la cella elementare contenga due molecole di As_2Cd_3. Si trova allora $d = 6{,}495$, valore solo leggermente superiore a quello sperimentale ma giustificato quando si pensi che la densità calcolata in questo modo ha il valore massimo teoricamente possibile.

La presenza soltanto di faccie con indici tutti pari o tutti dispari, mi ha indotto a supporre che questo composto appartenga all'unico tipo, finora noto, di struttura cubica contenente nella cella due molecole, cioè a quella dell'arseniuro di zinco [6], le cui coordinate sono le seguenti:

Me: $(^1/_2\ ^1/_2\ 0)$; $(^1/_2\ 0\ ^1/_2)$; $(0\ ^1/_2\ ^1/_2)$; $(^1/_2\ 0\ 0)$; $(0\ ^1/_2\ 0)$; $(0\ 0\ ^1/_2)$.
As: $(^1/_4\ ^1/_4\ ^1/_4)$; $(^3/_4\ ^1/_4\ ^3/_4)$; $(^1/_4\ ^3/_4\ ^3/_4)$; $(^3/_4\ ^3/_4\ ^1/_4)$.

Le intensità calcolate, secondo l'ipotesi di una struttura di questo tipo, concordano in modo sufficiente con quelle osservate, per potere concludere che l'arseniuro di cadmio ha una struttura tipo arseniuro di zinco.

Il composto è non ionico. Infatti la distanza tra gli atomi As—Cd, dedotta applicando la formula $^1/_4 . a . \sqrt{3}$ risulta di 2,723 Å mentre la somma dei raggi degli atomi neutri di As e Cd, che secondo Goldschmidt, sono rispettivamene di 1,16 ed 1,49 Å [7], dà 2,65 Å.

Anidride arseniosa.

La modificazione cubica dell'anidride arseniosa ha, come Bozorth ha stabilito, una cella elementare, contenente sedici molecole As_2O_3, di lato 11,06 Å.

(5) *Granger*, loc. cit. (6) *G. Natta* e *L. Passerini*, questa Gazzetta, 58, 541 (1928). (7) *Goldschmidt*, Geochem. Vertell. Ges der elem., 7. Oslo, 1926.

Gli arseniuri di metalli bivalenti, esaminati in precedenti lavori, presentano pure struttura cubica. Ad essi è stata attribuita una cella contenente solo due molecole, avente un lato che è approssimativamente metà e quindi un volume circa un ottavo di quello dell'anidride arseniosa. Si presenta perciò naturale il dubbio che le strutture degli arseniuri possano essere simili a quella dell'As_2O_3 e che soltanto alla minore sensibilità del metodo delle polveri si debba attribuire la mancanza di linee nei fotogrammi che si rendono ordinabili solo per una cella di dimensioni multiple.

Per eliminare tale dubbio ho esaminato, pure col metodo delle polveri, la modificazione cubica dell'anidride arseniosa, usando il prodotto di Kahlbaum e servendomi, per ottenere i fotogrammi, delle radiazioni emesse da un tubo Coolidge ad anticatodo di rame.

L'aspetto dei fotogrammi è totalmente diverso da quello degli arseniuri, non soltanto per differenza d'intensità delle linee, che potrebbe attribuirsi al diverso peso atomico dei metalli bivalenti rispetto a quello dell'ossigeno, ma sopratutto per il numero assai maggiore di linee che presentano i fotogrammi dell'anidride arseniosa e che a priori, data la alta simmetria del composto, debbono attribuirsi alla grandezza della cella.

Nella tabella N. 2 sono raccolti i dati ottenuti dal calcolo dei fotogrammi, pei seni degli angoli di riflessione, le distanze reticolari, gli indici delle faccie, il lato della cella elementare e le intensità osservate.

I risultati dell'esame col metodo delle polveri vengono a confermare ciò che Bozorth ha determinato con quello di Laue e del cristallo rotante. soltanto si trova come costante reticolare un valore leggermente superiore: 11,08 invece di 11,06 Å. Questo valore deve ritenersi più sicuro, perchè il metodo delle polveri, per quanto riguarda la determinazione del lato della cella, è più esatto di quello dei cristallo rotante e perchè, data la notevole densità dell'anidride arseniosa è più facile che i risultati dedotti dai fotogrammi delle polveri, non corretti per il diametro del preparato, siano inesatti per difetto ma non per eccesso.

Come tipo di struttura non si può che confermare quello determinato da Bozorth [8]. L'intensità calcolata per le prime faccie, fornisce dei valori abbastanza concordanti con quelli sperimentali. Non si è riportato nella tabella unita la colonna delle intensità calcolate perchè per le ultime linee che sono da attribuirsi alla sovrapposizione di riflessioni dovute a numerose faccie aventi uguale distanza reticolare, risulta estremamente laborioso il calcolo e incerta la stima dell'intensità inerente.

(8) *Bozorth*, loc. cit.

TABELLA N. 2.

h k l	λ	sen θ/2	d	a	I. oss.
111	α	0,128	5,975	10,34	d
(110)2	β	0,186	3,731	10,56	dd
(110)2	α	0,205	3,754	10,60	mf
(111)2	β	0,223	3,110	10,78	d
(111)2	α	0,247	3,111	10,78	f
(200)2	α	0,282	2,725	10,88	m
133	α	0,308	2,500	10,92	m
233	α	0,330	2,332	10,94	dd
(112)2	α	0,345	2,235	10,95	dd
(111)3	α	0,365	2,112	10,97	d
(202)2	α	0,398	1,937	10,96	mf
(122)2	α	0,419	1,837	11,02	md
(113)2	α	0,464	1,661	11,00	mf
(222)2	α	0,485	1,589	11,00	md
551	α	0,500	1,541	11,01	mf
553	α	0,537	1,434	11,02	mf
(223)2	α	0.574	1,342	11,05	mf
(303)2	α	0,592	1,300	11,04	d
(313)2	α	0.607	1,269	11,06	d
(124)2	α	0,638	1,206	11,06	mf
(151)2	β	0,651	1,066	11,07	dd
931	α	0,664	1,161	11,08	d
(005)2	α	0,695	1,108	11,08	ddd
(151)2	α	0,721	1,068	11,09	ff
(205)2	α	0,748	1,030	11,10	dd
(235)2	β	0,774	0,897	11,06	dd
(225)2	α	0,798	0,965	11,08	ff
(305)2	α	0,811	0,950	11,07	dd
(351)2	α	0,822	0,937	11,08	dd
777	α	0,842	0,915	11,09	ddd
(235)2	α	0,856	0,898	11,08	f
(405)2	α	0,890	0,865	11,08	mf
(335)2	α	0,910	0,846	11,08	mf

La struttura dell'anidride arseniosa differisce, dunque, sostanzialmente da quella degli arseniuri; la cella elementare può immaginarsi come sostituita da otto cubi di lato $a/_2$ contenenti ognuno due molecole di As_2O_3, in cui gli atomi hanno una disposizione tipo diamante.

Gli atomi di arsenico sono disposti tetraedricamente intorno al centro del cubo, occupando alternativamente il centro di uno degli otto cubetti di lato $a/_4$ in cui si può dividere ognuno dei cubi di lato $a/_2$, gli atomi di ossigeno occupano i centri delle faccie.

Il volume della cella elementare è di 1360×10^{-24} cmc.; la densità calcolata per una cella contenente sedici molecole As_2O_3, è 3,851, solo leggermente superiore al valore sperimentale di 3,646 ([9]). La distanza As—O risulta di 2,016 Å.

Nella determinazione del raggio dell'atomo di arsenico nell'anidride arseniosa, Bozorth ha assunto per il raggio dell'ossigeno il valore dato da Bragg, che è risultato errato. Ponendo come raggio dell'atomo d'ossigeno neutro 0,60 Å, si calcola come raggio dell'atomo di arsenico neutro 1,384 Å, valore notevolmente superiore a quelli che sono stati calcolati dagli arseniuri di magnesio, alluminio e zinco, rispettivamente 1,02; 1,01; 1,16 Å.

Si è perciò indotti a supporre, secondo anche l'ipotesi di Goldschmidt ([10]), che la struttura dell'As_2O_3 sia, a differenza degli arseniuri, ionica.

Dalla distanza As—O, ammettendo per l'ione O^{--} un raggio di 1,32 Å, si calcola pel raggio del ione As^{+++} 0,696 Å.

RIASSUNTO.

1. Sono state determinate coi raggi X, col metodo delle polveri, le strutture cristalline dell'As_2Cd_3 e della modificazione cubica dell'As_2O_3.

2. L'As_2Cd_3 cristallizza nel sistema cubico con struttura, non ionica, tipo As_2Zn_3, definita dalle coordinate:

Cd: ($^1/_2$ $^1/_2$ 0); ($^1/_2$ 0 $^1/_2$); (0 $^1/_2$ $^1/_2$); ($^1/_2$ 0 0); (0 $^1/_2$ 0); (0 0 $^1/_2$).
As: ($^1/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$); ($^3/_4$ $^1/_4$ $^3/_4$); ($^1/_4$ $^3/_4$ $^3/_4$); ($^3/_4$ $^3/_4$ $^1/_4$).

Per il lato della cella elementare si trova 6,29 Å, la densità, calcolata per una cella contenente due molecole, è 6,495. La distanza As—Cd è di 2,723 Å.

([9]) *Cl. Winkler*, J. prakt. Chem., 31, 255 (1885). ([10]) *Goldschmidt*, loc. cit.

3. Per la modificazione cubica dell'As_2O_3 risulta confermata con il metodo delle polveri la struttura precedentemente determinata, col metodo di Laue e del cristallo rotante, da Bozorth. Per il lato della cella elementare, contenente 16 molecole As_2O_3, si trova 11,08 Å.

Per la densità si calcola 3,851. La distanza As—O risulta di 2,016 Å.

Da essa si deduce come raggio del ione As^{+++} 0,696 Å.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Luglio 1928.

MALQUORI G. — Il sistema $Al(NO_3)_3—KNO_3—HNO_3—H_2O$ fra 0° e 60°.

In una nota precedente (1) ho esposto i risultati dello studio del diagramma politermico del sistema: $AlCl_3—KCl—HCl—H_2O$ fra 0° e 80°.

Comunico ora il diagramma politermico del sistema: $Al(NO_3)_3—KNO_3—HNO_3—H_2O$ fra le temperature di 0° e 60°, la cui conoscenza serve per definire le condizioni della cristallizzazione frazionata dei liquidi di attacco della leucite con acido nitrico secondo il processo Blanc.

Per la costruzione del diagramma politermico è necessaria in primo luogo la conoscenza dei sistemi ternari: $Al(NO_3)_3—KNO_3—H_2O$, $KNO_3—HNO_3—H_2O$, $Al(NO_3)_3—HNO_3—H_2O$, alle temperature considerate.

Le isoterme a 0°, 25°, 40°, 60°, del primo di questi sistemi e quelle a 25°, 40°, 60° del secondo, sono state da me precedentemente studiate (2).

L'isoterma a 0° del sistema $KNO_3—HNO_3—H_2O$, e quella a 25° del sistema $Al(NO_3)_3—HNO_3—H_2O$ sono state studiate rispettivamente da Groschuff (3) e da Jnamura (4). Si trovano inoltre nella letteratura, alcuni valori di solubilità, per il sistema: $Al(NO_3)_3—HNO_3—H_2O$ a diverse temperature (5).

(1) Questa Gazzetta, 58, 562 (1928). (2) Rend. Acc. Lincei, (6), 5, 451, 476 (1927); (6), 7, 844, 846 (1928). (3) Z. anorg. Chem., 40, 1 (1904). (4) Mem. Coll. Sc. Kyoto, 4, 105 (1919). (5) *L. H. Milligan*, J. Am. Chem. Soc., 44, 567 (1922).

Per dare maggiore omogeneità alla presente ricerca ho creduto opportuno di completare la conoscenza dei ternari determinando le isoterme a 0°, 40°, 60° del sistema $Al(NO_3)_3$—HNO_3—H_2O, e intorno ad esse riferisco in questa nota (Tab. 1).

TAB. 1. SISTEMA $Al(NO_3)_3$—HNO_3—H_2O.

Composizione della soluzione			Fasi solide
$Al(NO_3)_3$ %	HNO_3 %	H_2O %	
		Isoterma a 0°.	
37,81	—	62,19	$Al(NO_3)_3 9H_2O$
21,18	13,28	65,54	»
2,65	45,88	51,47	»
0,12	55.74	44,14	»
0,63	73,12	26,25	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Al(NO_3 8H_2O$
0.17	82,31	17,52	$Al(NO_3)_3 8H_2O + Al(NO_3)_3 6H_2O$
		Isoterma a 40°.	
46,25	—	53,75	$Al(NO_3)_3 9H_2O$
28,63	16,41	54,96	»
14,52	33,41	52,07	»
2,35	70,27	27,38	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Al(NO_3)_3 8H_2O$
0,45	80,25	19,40	$Al(NO_3)_3 8H_2O + Al(NO_3)_3 6H_2O$
		Isoterma a 60°.	
50.95	—	49,05	$Al(NO_3)_3 9H_2O$
37,58	9,76	52,66	»
25,64	27,45	46,91	»
14,95	51,22	33,83	»
5,95	66,12	27,93	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Al(NO_3)_3 8H_2O$
1 18	78,62	20,20	$Al(NO_3)_3 8H_2O + Al(NO_3)_3 6H_2O$

* * *

Per fissare punti delle isoterme quaternarie sono partito dalle soluzioni corrispondenti ai punti tripli di ciascun sistema ternario e le ho addizionate del quarto componente fino ad ottenere la soluzione acida satura di tre sali.

Così il punto (a) (fig. 2) che rappresenta la soluzione nitrica satura a 0° dei tre sali: $Al(NO_3)_3 . 9H_2O$, $Al(NO_3)_3 . 8H_2O$, KNO_3 è stato deter-

minato sia aggiungendo nitrato potassico alla soluzione acida satura rispetto a: $Al(NO_3)_3.9H_2O$ e $Al(NO_3)_3.8H_2O$, fino ad averlo presente nel corpo di fondo, sia partendo dalla soluzione acquosa satura di KNO_3 e $Al(NO_3)_3.9H_2O$ ed acidificando con acido nitrico fino a che non si otteneva una composizione della soluzione, che rimaneva costante per ulteriori piccole aggiunte di acido.

Col primo metodo si è trovata la composizione seguente: $Al(NO_3)_3$ 0,58 %, KNO_3 39,3 %, HNO_3 46,9 %, H_2O 13,22 %, e col secondo: $Al(NO_3)_3$ 0,59 %, KNO_3 39,2 %, HNO_3 46,5 %, H_2O 12,71 % in buon accordo con la prima.

Il punto (c) che rappresenta la soluzione nitrica satura di: $Al(NO_3)_3.6H_2O$, $Al(NO_3)_3.8H_2O$, $KNO_3.2HNO_3$, e stato determinato aggiungendo nitrato potassico alla soluzione nitrica satura di esaidrato e di ottoidrato, fino a comparsa di un nuovo solido nel corpo di fondo.

La soluzione di equilibrio aveva la composizione seguente: $Al(NO_3)_3$ 0,22 %, KNO_3 39,12 %, HNO_3 53,1 %, H_2O 7,56 %.

Ho potuto constatare che il nuovo solido è il sale acido $KNO_3.2HNO_3$, perchè aggiungendo questo sale preparato secondo le indicazioni di Groschuff [6], alla soluzione nitrica satura di: $Al(NO_3)_3.8H_2O$ e $Al(NO_3)_3.6H_2O$ si otteneva una soluzione con la composizione precedentemente ricordata, e questa composizione non variava, alterando i rapporti tra i solidi costituenti il corpo di fondo.

Il punto (b) è stato ricavato saturando con $Al(NO_3)_3.8H_2O$ una soluzione nitrica già satura di KNO_3 e $KNO_3.2HNO_3$.

Questa soluzione ha la composizione: $Al(NO_3)_3$ 0,25 %, KNO_3 41,32 %, HNO_3 51,38 %, H_2O 7,05 %.

Ho constatato che solo l'idrato $Al(NO_3)_3.8H_2O$ può esistere insieme con KNO_3 e $KNO_3.2HNO_3$, perchè aggiungendo alla soluzione satura di $Al(NO_3)_3.8H_2O$, KNO_3, $KNO_3.2HNO_3$ sia noveidrato che esaidrato non se ne altera la composizione.

* * *

Le misure di solubilità sono state eseguite con la tecnica che ho descritta in lavori precedenti [7]. I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle e nelle figure 1 e 2.

[6] Loc. cit. [7] Loc. cit.

Tab. 2. — **Isoterma a 0°.**

Compos. della soluzione				Fasi solide	Comp. del soluto		
$Al(NO_3)_3$ %	KNO_3 %	HNO_3 %	H_2O %		$Al(NO_3)_3$ %	KNO_3 %	HNO_3 %
34,02	5,25	—	60,73	$KNO_3 + Al(NO_3)_3 9H_2O$	86,63	13,37	—
17,33	6.41	20,31	55,95	»	39.34	14,55	46,11
12,98	7,97	25,61	53,44	»	27,88	17,12	55,00
8.85	8,12	35,82	47,21	»	16,76	15,39	67,85
0,63	—	73,12	26,25	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Al(NO_3)_3 8H_2O$	0,86	—	99,14
0,58	39,3	46.90	13,22	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Al(NO_3)_3 8H_2O + KNO_3$	0,66	45.28	54,06
—	41,59	51,84	6,57	$KNO_3 + KNO_3 2HNO_3$	—	44,52	55,48
0,25	41,32	51,38	7,05	$KNO_3 + KNO_3 2HNO_3 + Al(NO_3)_3 8H_2O$	0.27	44,45	55,28
0.17	—	82,31	17,52	$Al(NO_3)_3 8H_2O + Al(NO_3)_3 6H_2O$	0,20	—	99,80
0,22	39,12	53.10	7.56	$Al(NO_3)_3 8H_2O + Al(NO_3)_3 6H_2O + KNO_3 2HNO_3$	0,24	42,32	57,44

Tab. 3. — **Isoterma a 25°.**

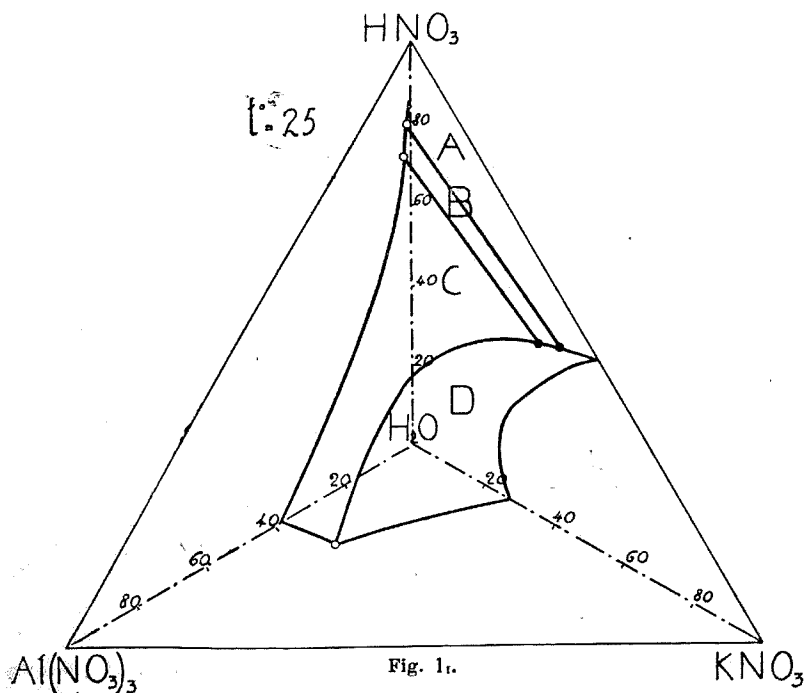
Compos. della soluzione				Fasi solide	Comp. del soluto		
$Al(NO_3)_3$ %	KNO_3 %	HNO_3 %	H_2O %		$Al(NO_3)_3$ %	KNO_3 %	HNO_3 %
35,23	13.94	—	50,83	$KNO_3 + Al(NO_3)_3 9H_2O$	71,65	28,35	—
32,13	12,75	9,70	45,42	»	58,78	23,36	17,86
24,38	14,01	20,12	41,49	»	41,68	23,95	34,37
8,70	20,03	41,31	29,96	»	12,42	23.36	64,22
1,25	—	72,06	26,69	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Al(NO_3)_3 8H_2O$	1,70	—	98,30
0,92	40.82	46,10	12,16	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Al(NO_3)_3 8H_2O + KNO_3$	1,05	46,47	52,48
0,24	—	80,58	19.18	$Al(NO_3)_3 8H_2O + Al(NO_3)_3 6H_2O$	0,30	—	99,70
0,32	42,65	47,29	9,74	$Al(NO_3)_3 8H_2O + Al(NO_3)_3 6H_2O + KNO_3$	0,36	47,25	52,39

Tab. 4. — **Isoterma a 40°.**

Compos. della soluzione				Fasi solide	Comp. del soluto		
$Al(NO_3)_3$ %	KNO_3 %	HNO_3 %	H_2O %		$Al(NO_3)_3$ %	KNO_3 %	HNO_3 %
41,71	8,51	—	49.78	$Al(NO_3)_3 9H_2O + KNO_3$	83,05	16,95	—
33,44	12,55	8,43	45,58	»	61,45	23,06	15,49
21,19	17,31	35,80	25.70	»	28,52	23,30	48,18
2,35	-	70,27	27,38	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Al(NO_3)_3 8H_2O$	3.24	—	96,76
2,12	39,38	44,61	13,89	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Al(NO_3)_3 8H_2O + KNO_3$	2,46	45,73	51,81
0,45	—	80,25	19,30	$Al(NO_3)_3 8H_2O + Al(NO_3)_3 6H_2O$	0,56	—	99,44
0,38	42,08	47,54	10,00	$Al(NO_3)_3 8H_2O + Al(NO_3)_3 6H_2O + KNO_3$	0,42	46,76	52,82

TAB. 5. — **Isoterma a 60°.**

Compos. della soluzione				Fasi solide	Comp. del soluto		
$Al(NO_3)_3$ %	KNO_3 %	HNO_3 %	H_2O %		$Al(NO_3)_3$ %	KNO_3 %	HNO_3 %
50,75	7,22	—	42,03	$Al(NO_3)_3 9H_2O + KNO_3$	87.55	12,45	—
39,91	14,17	10,39	35,53	»	61,91	21,98	16,11
36,69	16,18	12,34	34,79	»	56,26	24,81	18,93
31,28	18,58	14,92	35,22	»	48,29	28,68	23,03
5,95	—	66.12	27,93	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Al(NO_3)_3 8H_2O$	8.26	—	91,74
6,10	37,47	40,70	15,73	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Al(NO_3)_3 8H_2O + KNO_3$	7,23	44,47	48,30
1,18	—	78,62	20,20	$Al(NO_3)_3 8H_2O + Al(NO_3)_3 6H_2O$	0,36	47,25	52,39
1,15	41,13	46,51	11,21	$Al(NO_3)_3 8H_2O + Al(NO_3)_3 6H_2O + KNO_3$	1,29	46,33	52,38

Fig. 1r.

Nelle ultime tre colonne delle tabelle 2, 3, 4, 5, è indicata la composizione percentuale del soluto.

Si osserva che per le temperature studiate non esistono composti di addizione fra nitrato di alluminio e nitrato potassico: gli unici solidi possibili in contatto con le soluzioni acide sono: KNO_3, $Al(NO_3)_3.9H_2O$, $Al(NO_3)_3.8H_2O$, $Al(NO_3)_3.6H_2O$.

A 0° compare un nuovo solido: il sale acido $KNO_3.2HNO_3$ che secondo Groschuft fonde a 22°.

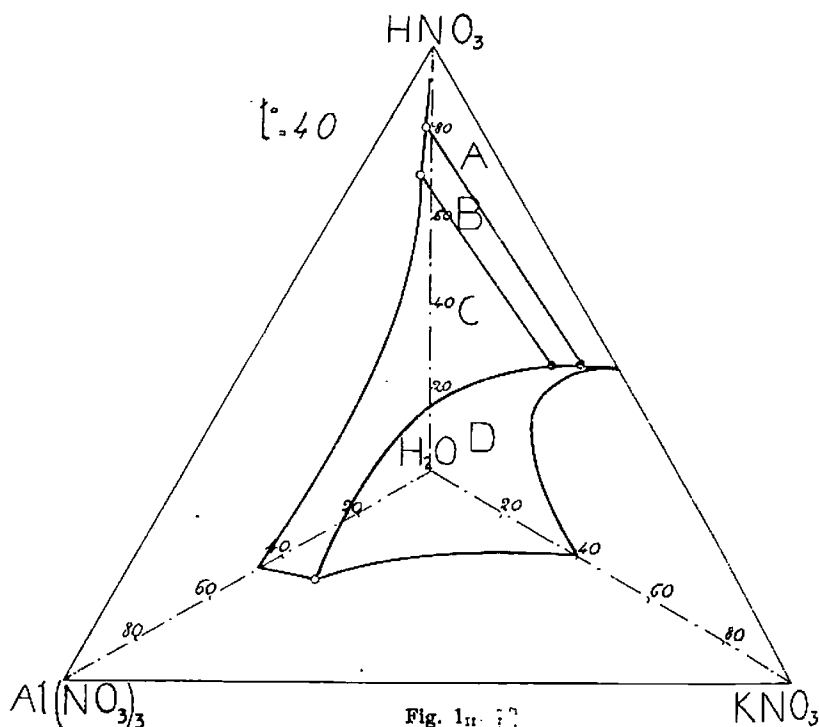



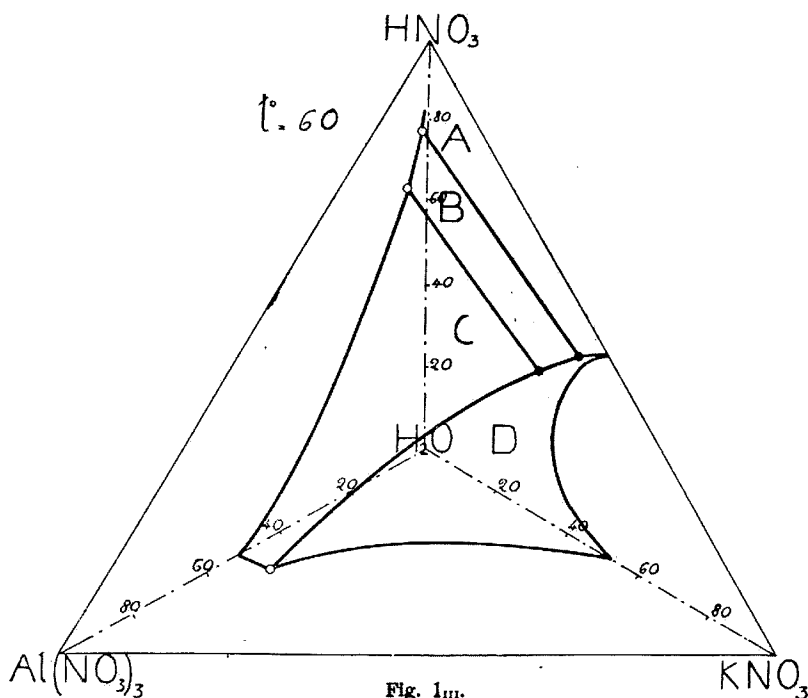
Fig. 1

Per ogni isoterma (della fig. 1), le lettere A, B, C, D, indicano i campi di esistenza rispettivamente dei sali: $Al(NO_3)_3.6H_2O$, $Al(NO_3)_3.8H_2O$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$, KNO_3.

Per maggiore chiarezza ho rappresentato parte dell'isoterma a 0° invece che nell'interno del tetraedro rettangolo, a mezzo di un diagramma ortogonale in cui sulle ascisse sono riportate le quantità di $Al(NO_3)_3$, per cento di soluto, in ordinate le percentuali di KNO_3 (fig. 2).

Nella fig. 2 i punti a, b, c, indicano le soluzioni sature rispetto a tre sali e precisamente: (a), la soluzione satura di $Al(NO_3)_3.9H_2O+Al(NO_3)_3$.

$8H_2O+KNO_3$, (b), la soluzione satura di $Al(NO_3)_3.8H_2O+KNO_3+KNO_3.2HNO_3$ (c), la soluzione satura di $Al(NO_3)_3.8H_2O+Al(NO_3)_3.H_2O+KNO_3.2HNO_3$; i punti (d), ed (e), appartengono al sistema ternario $KNO_3—HNO_3—H_2O$, (d), indica la soluzione satura di KNO_3 e $KNO_3.2HNO_3$, (e), la solubilità di $KNO_3.2HNO_3$ in acido nitrico.

Fig. 1III.

Le lettere A, B, C, E, D, stanno ad indicare i campi di esistenza rispettivamente di: KNO_3, $Al(NO_3)_3.9H_2O$, $Al(NO_3).8H_2O$, $Al(NO_3)_3.6H_2O$. $KNO_3.2HNO_3$.

* * *

Il diagramma politermico è stato costruito a mezzo della rappresentazione prismatica analogamente a quanto è stato fatto per il sistema: $AlCl_3—KCl—HCl—H_2O$, eliminando cioè il componente H_2O ([8]).

([8]) Loc. cit.

Nell'interno del prisma (fig. 3) lo spazio è diviso da diverse superfici lungo le quali si hanno le soluzioni sature di due sali, mentre le loro intersezioni indicano quelle sature rispetto a tre.

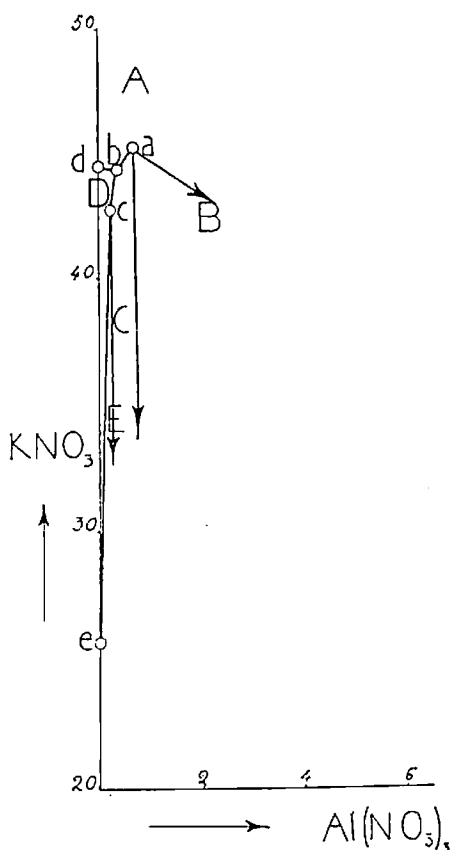



Fig. 2.

Appartengono rispettivamente alle superfici:

a b c d	le soluz. sature di:	$KNO_3+Al(NO_3)_3.9H_2O$
a e c f	» » » » :	$Al(NO_3)_3.9H_2O+Al(NO_3)_3.8H_2O$
g h i l	» » » » :	$Al(NO_3)_3.8H_2O+Al(NO_3)_36H_2O$
i e a h	» » » » :	$Al(NO_3)_3\ 8H_2O+KNO_3$
m h n	» » » » :	$Al(NO_3)_3.6H_2O+KNO_3$

Non ho creduto necessario, ai fini di questa ricerca, di completare quella parte del diagramma politermico in cui esiste il sale acido fra

i solidi possibili, perchè questo, come ho già ricordato fonde a 22° e compare per acidità che non interessano la pratica del processo di cristallizzazione frazionata.

Nella fig. 4 è tracciato su scala maggiore, e a partire da 0°, l'inizio del solido che presumibilmente delimita il campo di esistenza del sale acido.

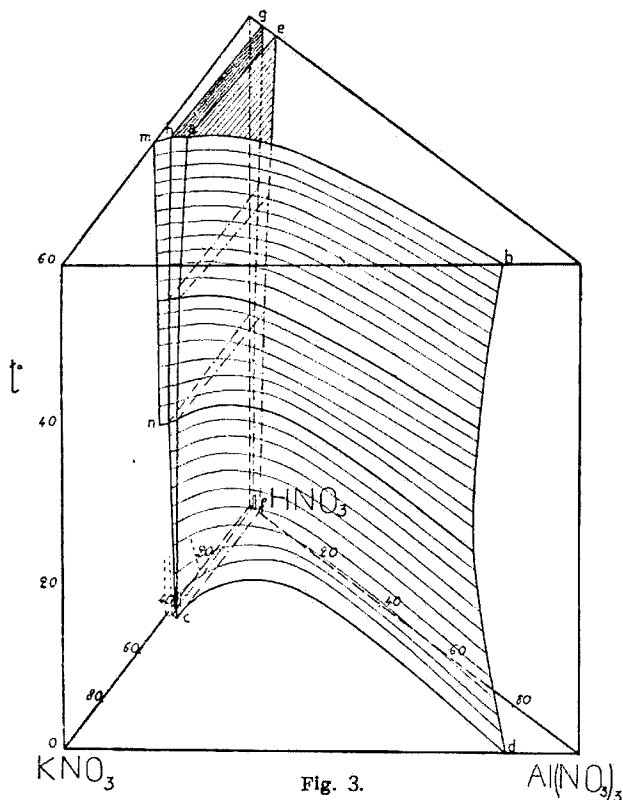



Fig. 3.

Sulla figura si possono distinguere le seguenti superfici a ciascuna delle quali appartengono soluzioni sature di due sali:

a m h	soluz.	sature	di	$KNO_3 + Al(NO_3)_3.9H_2O$
a m g	»	»	»	$Al(NO_3)_3.9H_2O + Al(NO_3)_3.8H_2O$
a b l m	»	»	»	$KNO_3 + Al(NO_3)_3.8H_2O$
d b i l	»	»	»	$KNO_3 + KNO_3.2HNO_3$
b c l n	»	»	»	$KNO_3.2HNO_3 + Al(NO_3)_3.8H_2O$
c n f	»	»	»	$Al(NO_3)_3.6H_2O + Al(NO_3)_3.8H_2O$
c n e	»	»	»	$KNO_3.2HNO_3 + Al(NO_3)_3.6H_2O$.

* * *

Nel processo descritto da G. A. Blanc [9] la leucite viene attaccata con il quantitativo di acqua e acido nitrico necessario per portare in soluzione a caldo i due nitrati di alluminio e di potassio. Si aggiunge quindi al liquido di attacco la quantità di acido nitrico sufficiente per

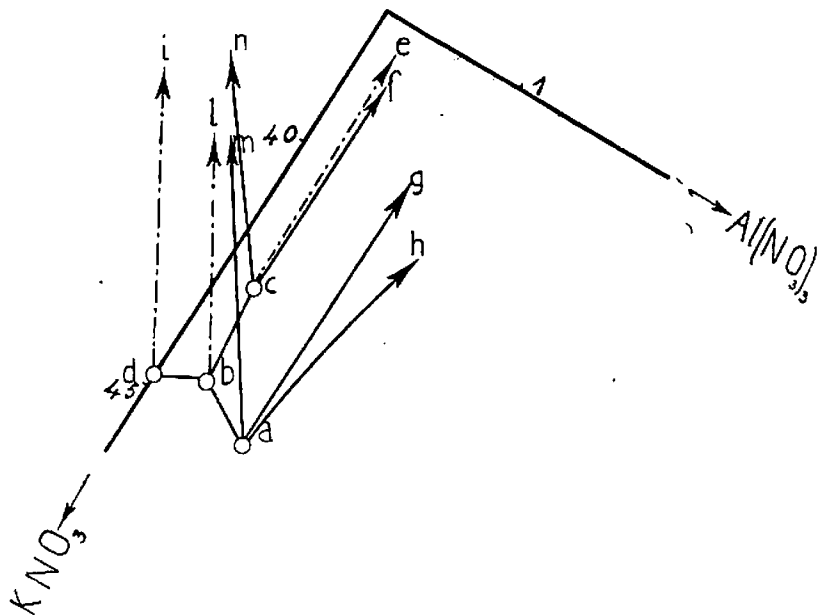



Fig. 4.

tenere disciolto tutto il nitrato di potassio, mentre il nitrato di alluminio si deposita perchè pochissimo solubile.

Considerando l'intervallo di temperature fra 25° e 60°, il diagramma della figura 3 stabilisce le condizioni nelle quali l'operazione deve compiersi.

Si osserva in primo luogo che tutto il processo di cristallizzazione frazionata si effettua nello spazio situato a destra delle superfici di coesistenza del nitrato di potassio con il nitrato di alluminio, esa, otto e noveidrato, e che data la scarsa solubilità del nitrato di alluminio,

(9) Atti del II Congresso Naz. di Chimica pura e appl. (Palermo), 3, 1398, (1926).

e quella invece assai forte del nitrato potassico in soluzioni nitriche concentrate, la separazione dei due nitrati sàrà tanto più completa quanto più ci si avvicina alla faccia KNO_3—HNO_3, e particolarmente alla curva m, n che rappresenta la solubilità del nitrato di potassio in acido nitrico puro alle temperature di 25°, 40°, 60°.

Data la forte acidità delle soluzioni in questa zona, si separa da esse nitrato di alluminio esaidrato, cosa che praticamente ha grande interesse perchè questo sale, senza fondere, inizia la sua scomposizione termica a 140°, dando un sale basico che a 200° si scinde completamente e lascia come residuo allumina [10].

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

MASCARELLI Luigi. — Contributo alla conoscenza del difenile e dei suoi derivati. Stereoisomeria dei derivati delle monofenil-naftaline e dei dinaftili. - Nota III.

In un precedente studio sui fenomeni di isomeria ottica che finora vennero osservati a proposito dei derivati del difenile [1], ho preso in esame tutti i derivati che dai vari ricercatori erano stati fino allora scissi in antipodi ottici e quelli che non lo poterono essere. Dal confronto di queste due serie di composti ed in base ad esperienze mie sulla scissione (positiva) del 2,2'-di-amino-6,6'-di-metil-difenile e negativa del 2,2'-di-amino-difenile; del 2,2'-di-amino-4,4'-di-metil-difenile; del 2.2'-di-amino-5,5'-di-metil-difenile, sono giunto alle conclusioni seguenti:

a) tutti i derivati trisostituiti (con sostituenti convenientemente scelti), nelle posizioni 2.6-2'.6' (schema I) non posseggono rotazione libera;

b) però perchè la molecola diventi asimmetrica, è inoltre necessario che le posizioni 2-6 di uno dei nuclei *A* contengano sostituenti diversi fra loro; il terzo sostituente nel nucleo *B* può essere uguale o no ad uno dei sostituenti del nucleo *A*;

c) se tutte e quattro le posizioni 2.6-2'-6' sono occupate da gruppi uguali, vi sarà pure oscillazione invece di rotazione libera e solo quando almeno due dei quattro sostituenti saranno diversi fra loro e questi saranno distribuiti su due nuclei, la molecola sarà asimmetrica;

[10] *N. Parravano* e *G. Malquori,* Atti del II Congresso Nazionale di Chimica pura e applicata (Palermo), 3, 1131 (1926).

[1] *L. Mascarelli,* Nota I, in R. Acc. Lincei, 6 (6). II, 60; Nota II in questa Gazzetta 58, II, 627. (1928).

d) in alcuni casi speciali i sostituenti nelle posizioni 3-5-3'-5' possono contribuire alla dissimetria molecolare;

e) i sostituenti nelle posizioni 4.4' invece non possono avervi alcuna influenza.

A maggior chiarimento è bene porre qui meglio in evidenza quanto implicitamente è stato già ammesso nelle Note I e II:

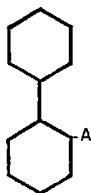
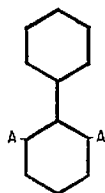
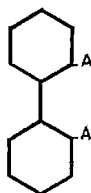
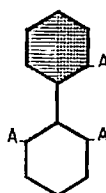
f) si ha *rotazione libera,* cioè i due nuclei benzenici possono ruotare attorno al legame che li unisce in modo che questo funzioni da asse comune, esattamente come avviene per i derivati della serie grassa, quando:

1) nessun atomo di idrogeno delle quattro posizioni 2-2'-6-6' è sostituito (Schema I);

2) un solo idrogeno delle stesse posizioni è sostituito (II);

3) due idrogeni delle stesse posizioni e dello stesso nucleo benzenico sono sostituiti (III).

g) si ha *rotazione ostacolata,* cioè un nucleo oscilla descrivendo rispetto all'altro quasi una circonferenza completa, quando sono sostituiti due soli idrogeni appartenenti però ai due nuclei (posizioni 2.2' oppure 6.6' (IV);

h) si ha *oscillazione semicircolare,* cioè il moto oscillatorio di un nucleo rispetto all'altro viene limitato quasi ad una semicirconferenza, quando almeno tre degli idrogeni 2.2'-6.6' sono sostituiti (V).

Più numerose di quanto non sembri a prima giunta sono le sostanze che possono dar luogo a simili fenomeni di stereoisomeria senza che contengano atomi asimmetrici; in primo luogo vi saranno tutte quelle che più o meno direttamente possono considerarsi come derivati del difenile e perciò parecchie fenilnaftaline, i dinaftili, i diantracili, i diantrachinonili, i difenantrili, i dipirrili, i dipiridili, i dichinolili, i diindili, i dicarbazolili, i diacridili, ecc.

In questa Nota considero le condizioni a cui devono rispondere i derivati delle due mono-fenil-naftaline e dei tre dinaftili perchè la loro molecola diventi asimmetrica.

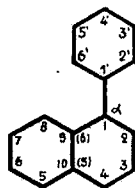
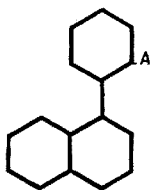
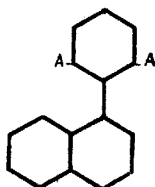
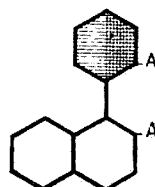
(*) Si suppone che i nuclei non ombreggiati giacciano nel piano del foglio, che quelli ombreggiati giacciano in un piano perpendicolare a questo in modo che la parte tratteggiata più scura sia al disotto del piano del foglio. Delle formole seguenti vennero ombreggiate solo quelle che sono asimmetriche.

Dall'esame degli schemi costitutivi di queste sostanze e tenendo presente i fatti essenziali che determinano l'isomeria ottica nella serie del difenile, si possono con facilità ricavare le condizioni necessarie perchè i vari derivati presentino dissimmetria molecolare. Questa asimmetria molecolare si ottiene con processi di sostituzione più o meno complessa a seconda della posizione in cui trovasi il legame che unisce i due nuclei di cui è composta la molecola.

Monofenil-naftaline.

I. — α FENIL-NAFTALINA.

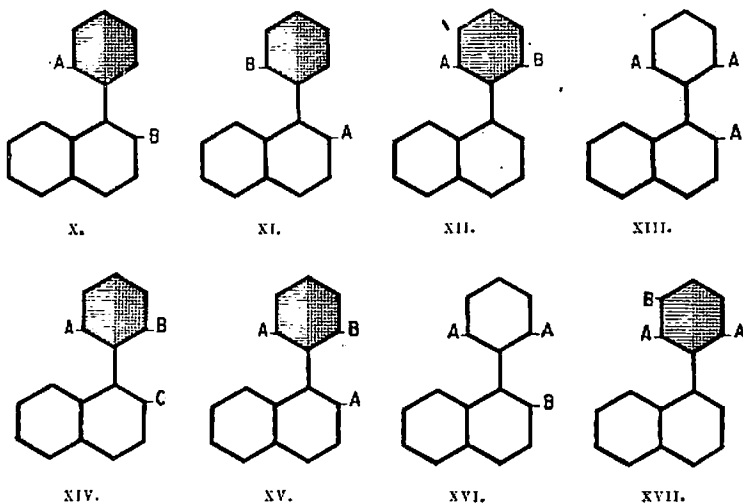
Dall'esame dello schema (VI), facilmente si prevede che pei derivati della α-fenil naftalina varranno le considerazioni già fatte per i derivati del difenile. Le modificazioni saranno causate dal fatto che le posizioni 9-10 sono occupate.

L'α-fenil-naftalina (VI) può essere considerata come un derivato 5-6 bisostituito del difenile, poichè in queste posizioni si attacca il secondo nucleo benzenico del gruppo naftalico. Come risulta dallo schema (VI) la rotazione del nucleo benzenico attorno al legame che ne fa l'unione con quello naftalico è completamente libera; però perchè sorga un ostacolo a questa libera rotazione, è sufficiente che in 2′ oppure in 6′ si abbia un sostituente (VII) giacchè la posizione 6 (ossia 9) è sempre impegnata dall'attacco del nucleo benzenico.

VI. VII. VIII. IX.

Perchè la rotazione ostacolata si converta in oscillazione semicircolare, è sufficiente che un secondo sostituente entri in una delle posizioni 2.2′.6′ (VIII-IX). Siccome l'asimmetria molecolare presuppone in questi composti il fatto che i due nuclei possano compiere solo una oscillazione semicircolare, così è evidente che tale asimmetria potrà essere presentata solo da alcuni di questi derivati e precisamente da quelli che corrispondono ancora alle seguenti condizioni:

1) se i due sostituenti sono uguali, allora devono essere distribuiti sui due nuclei e cioè uno deve sempre occupare la posizione 2 del nucleo naftalico (IX);

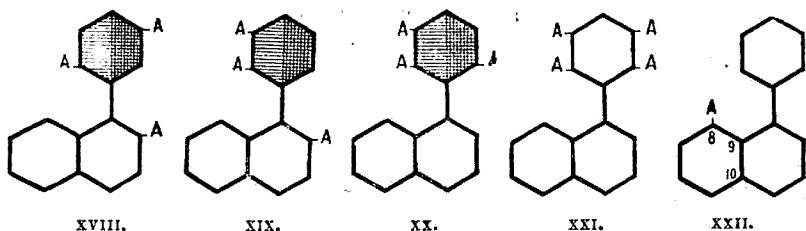
2) se i due sostituenti sono differenti, allora possono essere distribuiti in qualsivoglia modo fra le tre posizioni 2.2'-6' (X, XI, XII). In entrambi i casi invero sono soddisfatti i postulati (*a*) e (*b*).

Le condizioni ora viste son quelle strettamente necessarie per avere l'asimmetria molecolare, ma è evidente che la molecola può essere resa più complessa con ulteriori sostituzioni facendovi prender parte anche altre posizioni che non siano le 2.2'-6' e tutto questo può influire sulle condizioni di simmetria molecolare.

Se tutte e tre le posizioni 2.2'-6' sono occupate da sostituenti, allora si cade nel postulato (*c*) che subirà una lieve modificazione perchè : 1) se i tre sostituenti sono uguali (XIII) la molecola non sarà asimmetrica; 2) se tutti e tre sono fra loro differenti (XIV) la molecola sarà asimmetrica qualunque sia la loro distribuzione fra le tre posizioni 2.2'-6'; 3) se due dei tre sostituenti saranno uguali occorrerà, perchè persista l'asimmetria, che i due sostituenti uguali non si trovino contemporaneamente sullo stesso nucleo benzenico (XV). Invero il composto (XVI) non ha molecola asimmetrica

Per l'α-fenil-naftalina le altre posizioni che, oltre le 2,2' 6', possono avere influenza sulla asimmetria molecolare sono le 3'-5'; valgono in tal caso le condizioni del postulato (*d*) (XVII).

Non intendo discutere qui l'influenza veramente notevole che in casi particolari possono avere sulla asimmetria molecolare le sostituzioni in queste due posizioni 3'-5'. Mi basta citare il fatto che, nel caso più semplice dei derivati trisostituiti dell'α-fenil-naftalina in cui i tre sostituenti sono fra loro uguali e occupano due delle posizioni neces-

sarie a produrre l'oscillazione semicircolare dei due nuclei, tutti i derivati che hanno il terzo sostituente nelle posizioni 3′ oppure 5′ sono asimmetrici (XVIII, XIX, XX). Ed ancora che dei possibili 12 isomeri trisostituiti (con sostituenti uguali) ed aventi sempre oscillazioni semicircolari, ben 10 sono asimmetrici. La sostituzione in una sola (XVII, XX), od anche in entrambe le posizioni 3′-5′ spesso produce asimmetria; solo in alcuni casi questa contemporanea sostituzione può togliere l'asimmetria a quelle molecole che erano diventate asimmetriche per la sostituzione in 3′ (XXI).

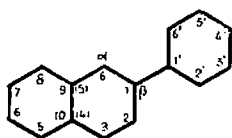
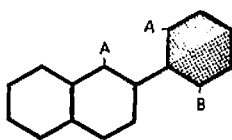
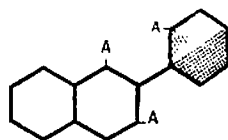
XVIII. XIX. XX. XXI. XXII.

Merita particolare attenzione l'influenza che può avere la sostituzione in 8 (XXII). Si prevede che tale sostituzione aumenterà quell'ostacolo alla rotazione che già è causato dal fatto che dalla posizione 9 si diparte il secondo anello benzenico del nucleo naftalico. Forse potrebbe avvenire che la sostituzione in 8 portasse il gruppo sostituente così avanti verso l'altro nucleo da far sì che, nella rotazione, tale sostituente andasse ad urtare contro l'idrogeno in 2′ (oppure 6′) del nucleo benzenico, in modo che la rotazione rimanesse ostacolata. Non si può affermare a priori che questo avvenga, occorre il controllo sperimentale.

Concludendo, possiamo ritenere che ai derivati dell'α-fenil-naftalina si possono estendere i postulati enunciati per i derivati del difenile. Si comprende che per generare l'asimmetria intervengono solo le posizioni 2.2′-6′ e 3′-5′, poichè l'α-fenil-naftalina ha per natura sua sempre impegnate le posizioni 5-6 che sono quelle che, assieme alle precedenti, intervengono nella serie del difenile.

II. – β-FENIL-NAFTALINA.

Lo schema (XXIII) subito mette in evidenza che le condizioni di asimmetria dei derivati della β-fenil-naftalina ben poco varieranno da quelle che vigono nella serie del difenile.

Nella β-fenil-naftalina la rotazione del nucleo benzenico rispetto a quello naftalico è completamente libera. Siccome la β-fenil-naftalina può

considerarsi come difenile sostituito in 4.5 e poichè in queste posizioni (che sono poi le 9-10 del nucleo naftalico) vi è saldato il secondo anello benzenico del gruppo naftalico, così per avere rotazione ostacolata occorreranno almeno due sostituenti nelle posizioni 2-2′ e per avere oscillazione semicircolare ne occorreranno almeno tre, distribuiti fra le posizioni 2.6-2′.6′ (postulato *a*). Pel fatto poi che la posizione 9 (corrispondente alla 3 oppure 5 del difenile) è sempre occupata, il postulato (*b*) subisce una lievissima modificazione, perchè deve essere combinato col postulato (*d*) e cioè, perchè la molecola diventi asimmetrica è inoltre necessario (nei derivati trisostituiti nelle posizioni 2.6-2′.6′) che le posizioni 2′.6′ del nucleo benzenico contengano sostituenti diversi fra loro (XXIV), oppure che una sola di queste posizioni sia occupata (XXV).

XXIII. XXIV. XXV.

Adunque l'asimmetria incomincia a comparire nei derivati trisostituiti che abbiano i sostituenti convenientemente distribuiti fra le posizioni 2.6-2′.6′ (postulato *b*). Queste sono le condizioni essenziali, ma in un secondo tempo possono intervenire anche le posizioni 3-3′.5′, le quali in vario modo influiscono sulle condizioni di simmetria della molecola, nel massimo numero dei casi favorendo l'asimmetria di questa. È superfluo insistere al riguardo.

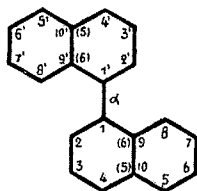
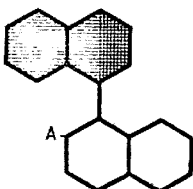
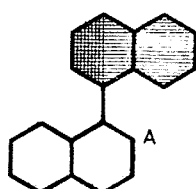
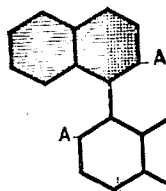
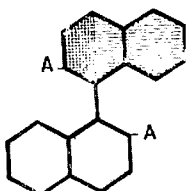
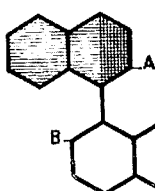
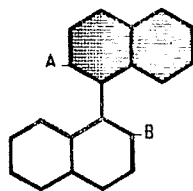
Concludendo, si può dire che i fenomeni di stereoisomeria presentati dai derivati della β-fenil-naftalina, molto assomigliano a quelli della serie del difenile, poichè anche per quelli l'asimmetria si inizia dai derivati trisostituiti e vi hanno influenza decisiva anzitutto le posizioni 2.6-2′.6′ e poi le 3-3′.5′. L'unica differenza dal difenile sta nel fatto che la posizione 5 non si deve prendere in considerazione, perchè essa, nei derivati della β-fenil-naftalina, è sempre occupata.

Dinaftili.

Tutti e tre i dinaftili prevedibili dalla teoria sono stati preparati e cioè:

1) α.α-dinaftile, oppure 1-1′-dinaftile, p. f. 160°,5;
2) β.β-dinaftile, oppure 2-2′-dinaftile, p. f. 187°,5;
3) α.β dinaftile, oppure 1-2′-dinaftile, p. f. 79-80°;

I. — α.α-DINAFTILE OPPURE 1-1′-DINAFTILE.

Questo composto (XXVI), si può considerare come un derivato 5.6-5′.6′ tetrasostituito del difenile, giacchè in esso le posizioni 9.10-9′.10′ (corrispondenti alle 5.6-5′.6′ del difenile) sono occupate dalla inserzione di anelli benzenici. Nell'1.1′-dinaftile non si avrà rotazione libera dei due nuclei naftalici, perchè le posizioni 9,9' sono contemporaneamente occupate (postulato *g*). Però la rotazione ostacolata dei due nuclei naftalici si trasformerà in oscillazione semicircolare tosto che in una almeno delle posizioni 2.2′ verrà a trovarsi un sostituente di conveniente volume e possedente altre proprietà accessorie (postulato *h*). Dallo schema (XXVI), tosto appare che nell'1.1′-dinaftile le posizioni 9-9′ (corrispondenti alle 6.6′ del difenile) e le 10.10′ (5.5′ del difenile) non sono da prendersi in considerazione, perchè sempre occupate dalla inserzione di nuclei benzenici, e le 3.3′ (pure 3.3′ del difenile), non possono, per la struttura stessa dell'1.1′-dinaftile, intervenire per impartire asimmetria alla molecola; quindi restano le sole posizioni 2.2′ ad avere influenza decisiva sui fenomeni in parola. È sufficiente infatti che una sola delle posizioni 2.2′ venga occupata da un sostituente opportuno perchè l'immagine speculare della molecola non sia più sovrapponibile (schema XXVII-XXVIII). Invero il prodotto che così si ottiene può considerarsi come un derivato 2.5.6-5′.6′ pentasostituito del difenile, nel quale quindi almeno tre delle quattro posizioni 2.6.2′.6′ contengono sostituenti e perciò il composto non solo non può più possedere rotazione libera (postulato *a*); ma poichè le posizioni 2-9 di uno dei nuclei naftalici contengono sostituenti diversi fra loro, la molecola dovrà essere asimmetrica (postulato *b*).

XXVI. XXVII. XXVIII.

XXIX. XXX. XXXI. XXXII.

Tutti i derivati dell'1.1′-dinaftile bisostituiti nelle posizioni 2.2′ dovranno possedere molecola asimmetrica (postulato *c*) e questo tanto nel caso che i due sostituenti siano uguali fra loro (XXIX-XXX), quanto nel caso che siano diversi (XXXI-XXXII).

Anche per l'1.1'-dinaftile bisogna porre in rilievo, come già è stato fatto per l'α-fenil-naftalina, la particolare influenza che può avere la sostituzione contemporanea nelle due posizioni 8.8' od anche in una sola di esse.

Concludendo, possiamo dire che per i derivati dell'1.1'-dinaftile:

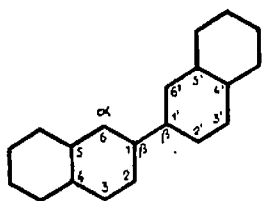
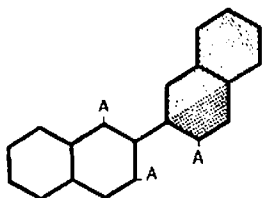
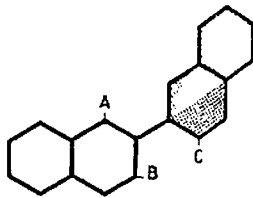
1) è sufficiente un sostituente in una delle posizioni 2.2' per avere asimmetria molecolare. In tal caso sono soddisfatte le condizioni dei postulati *a*) e *b*);

2) a maggior ragione due sostituenti (uguali o diversi) nelle posizioni 2.2' rendono asimmetrica la molecola (postulato *c*);

3) la sostituzione in qualsivoglia altra posizione che non sia la 2 oppure 2' non ha influenza sulla asimmetria molecolare (qualche riserva si può fare per le posizioni 8.8').

II. – β.β-DINAFTILE, OPPURE 2.2'-DINAFTILE.

Questo composto (XXXIII) può essere considerato come un difenile 4.5-4'.5' tetrasostituito. In esso i due nuclei naftalici sono liberi di ruotare attorno all'asse che ne fa la congiunzione; questa libera rotazione si convertirà in oscillazione semicircolare quando vi saranno sostituenti in almeno tre delle posizioni 2.6-2'.6' (postulato *a*).

Parrebbe quindi che i fenomeni di asimmetria molecolare dovrebbero essere soggetti a tutte quelle condizioni che valgono per i derivati del difenile. Queste invece sono rese più semplici dal fatto che il reciproco collegamento dei due nuclei naftalici non può effettuarsi in modo così simmetrico come quello che, nel difenile, si avvera per i due anelli benzenici. Poichè nel 2.2'-dinaftile le posizioni 5.5' sono occupate dalla inserzione di nuclei benzenici, così entra in vigore il postulato *d*), per cui la asimmetria già compare quando tre delle posizioni 2.6-2'.6' contengono sostituenti fra loro uguali (XXXIV). Evidentemente essa permarrà (XXXV), quando i tre sostituenti saranno diversi (postulato *b*). A maggior ragione, la contemporanea sostituzione nelle quattro posizioni 2.6-2'.6' produrrà asimmetria tanto se i sostituenti saranno uguali, quanto se saranno differenti (lieve modificazione al postulato *c*).

XXXIII. XXXIV. XXXV.

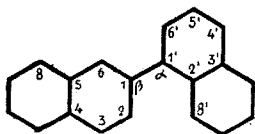
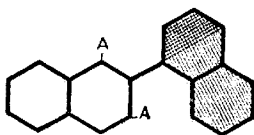
La costituzione del 2.2′-dinaftile è tale per cui le sostituzioni in qualsivoglia altra posizione (escluse le 2.6-2′.6′) non avranno influenza per l'asimmetria molecolare.

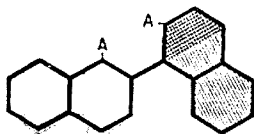
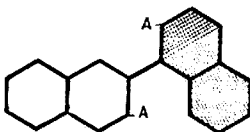
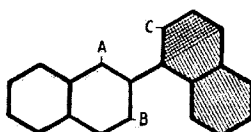
Per concludere, diremo che per i derivati del 2.2′-dinaftile valgono le norme:

1) a produrre l'asimmetria molecolare hanno influenza solo le posizioni 2.6-2′.6′;

2) l'asimmetria incomincia appena che tre delle posizioni ora dette saranno occupate da sostituenti diversi od uguali fra loro.

III. – α.β-DINAFTILE, OPPURE 1.2′-DINAFTILE.

La rotazione dei due nuclei naftalici attorno all'asse comune di congiunzione è completamente libera anche per l'1.2′-dinaftile (XXXVI). Esso può essere considerato come un derivato 4.5-2'.3′-tetrasostituito del difenile. Siccome in un siffatto derivato tetrasostituito del difenile le posizioni 4.5 e le 2'.3' sono rispettivamente occupate dall'attacco di anelli benzenici che costituiscono i nuclei naftalici, così le altre posizioni che potranno intervenire ad ostacolare la libera rotazione ed a sostituirla con una oscillazione semicircolare saranno unicamente le 2. 6.6' : tutte le altre non interessano (si può forse fare eccezione per la posizione 8', conformemente a quanto è stato accennato a proposito dell'α-fenilnaftalina e dell'1.1′-dinaftile). Delle tre posizioni 2.6.6′ poi è sufficiente che due, in qualsivoglia modo scelte, siano occupate, perchè si abbia asimmetria molecolare (XXXVII-XXXIX). In tal caso infatti sono avverati i postulati *a,b* e *d*). Naturalmente l'asimmetria persisterà tanto se i sostituenti in due delle posizioni 2.6.6′ saranno uguali, quanto se saranno diversi fra loro. A maggior ragione si avrà asimmetria se tutte e tre le dette posizioni saranno occupate con sostituenti disuguali od uguali (XL). La costituzione dell'1.2'-dinaftile è tale per cui le posizioni 3.5' non possono avere alcuna influenza sulla asimmetria molecolare.

XXXVI.

XXXVII.

XXXVIII.

XXXIX.

XL.

Per concludere, riterremo che per i derivati dell'1.2'-dinaftile hanno vigore le norme:

1) le posizioni che influiscono sulla asimmetria molecolare sono unicamente le 2.6.6';

2) questa asimmetria comincia a manifestarsi coi derivati bisostituiti (sostituenti uguali o differenti) in qualunque delle posiz. 2.6.6';

3) l'asimmetria persiste se i sostituenti (nelle posizioni 2.6.6') sono tre, disuguali o uguali.

APPENDICE.

Le considerazioni quì svolte trovano piena conferma in alcuni casi che già sono descritti nella letteratura ([2]). Così pei derivati dell'1.1'-dinaftile, oltre alla scissione del β.β-di-amino-α.α-dinaftile ([3]) è stata recentissimamente effettuata quella dell'acido 1.1'-dinaftil-2·2'-dicarbonico ([4]) e strettamente in relazione con queste è la scissione dell'acido 1-1'-di-antrachinonil-2.2'-dicarbonico ([5]). Nella serie del 2.2'-dinaftile abbiamo la mancata scissione dell'α.α-di-amino-β.β-dinaftile ([6]). Un altro caso, che si può anche citare qui perchè fino ad un certo punto simile a questi, è quello della scissione della benzensulfonil-8-nitro-1-naftilglicina ([7]); ancora dubbia invece sembra l'interpretazione che si vorrebbe dare a certi fenomeni d'isomeria che si riscontrano per gli N-metil-derivati della 2-fenil-naftilen-1-3-diamina ([8]).

Torino. — Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università Ottobre 1928.

([2]) Per la serie del difenile, oltre a tutti quei derivati già citati nella Nota I, è stato recentissimamente scisso in antipodi ottici anche l'acido 6-6'-di-metossi-difenico (*Kenner* e *Turner*, J. Chem. Soc., 2340 (1928)). ([3]) *L. Mascarelli*, questa Gazzetta 58, II 627 (1928). ([4]) *Kuhn* e *Albrecht*, Ann., 465, 282 (1928). ([5]) *Kuhn* e *Albrecht*, Ann., 464, 91 (1928). ([6]) *L. Mascarelli*, questa Gazzetta, 58, II· 627 (1928). ([7]) *Mills* ed *Elliot*, J. Chem. Soc.,, 1291 (1928). ([8]) *Gibson, Kentisch* e *Simonsen*, J. Chem. Soc., 2131 (1928).

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1928 - Tip. Editrice "Italia,, - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

CAROBBI G. — Ricerche sulla composizione chimica della liparite.

Nell'anno 1844, il prof. Filippo Casoria descrisse [1], per la prima volta, un minerale dell'isola di Lipari di colore verde chiaro ed in alcune parti anche azzurro con « splendore di cera o di vetro », con aspetto molto simile alla malachite e con peso specifico molto vicino a quello della crisocolla.

Le prime indagini dello studioso, ora citato, accertarono che il minerale in questione, il quale riveste, generalmente, dei frammenti di scorie laviche, contiene rame ed acido silicico, « ma non ferro, nè allumina, nè calce, nè magnesia » (effettivamente invece come vedremo in seguito, sono presenti piccole quantità di questi elementi) e una notevolissima quantità di acqua: il 25 %, la quale fece pensare al Casoria che « la sostanza formar potesse una nuova specie fra i silicati di rame ».

L'analisi quantitativa, eseguita in seguito, confermò tale supposizione e nella 7ª adunanza degli Scienziati italiani (Napoli 1846) [2], propose senz'altro di distinguere il nuovo minerale col nome di liparite.

Dall'analisi del Casoria: SiO_2 44 %, CuO 36,5 %, H_2O 19,5 % si calcolano i seguenti rapporti molecolari:

$$SiO_2 : CuO : H_2O = 0,730 : 0,459 : 1,082$$

cioè si ha:

$$SiO_2 : CuO : H_2O = 1,59 : 1 : 2,36$$

oppure, con buona approssimazione, 3 : 2 : 4,5.

Nei principali trattati di mineralogia, come il Dana, l'Hintze ecc., non è stata, però, presa in considerazione, per quanto io sappia, la formula che risulterebbe da questi rapporti molecolari (che del resto il Casoria non aveva calcolati) e neanche il nome del nuovo minerale, dimodochè la scoperta del Casoria è rimasta assolutamente quasi senza eco nella letteratura mineralogica.

(1) Rend. Soc. Reale Borbonica, 3, n. 13, p. 325 (1844). (2) Atti della 7ª adunanza degli Scienziati italiani. Parte II, p. 1156. Napoli, 1846.

Solo Arcangelo Scacchi ([3]), nella sua terza memoria geologica sulla Campania, occupandosi dell'opale della regione flegrea, e precisamente delle stufe di S. Lorenzo, ricorda la liparite. Confrontando, per chiarirli, i risultati delle sue analisi e dei suoi esperimenti con quelli eseguiti sull'opale di Lipari cita fra gli altri un « opale verde chiaro » costituito da un miscuglio di malachite (9,78 % nella prima analisi, 20,28 % nella seconda) e di silice idrata che egli ritiene identico alla liparite di Casoria la quale, quindi, a torto, sarebbe stata reputata un silicato idrato di rame.

Io ho potuto avere un campione di liparite proveniente dal Museo di Palermo e le esperienze eseguite su di esso (che con ogni probabilità è identico a quello studiato da A. Scacchi) ([4]) giustificano pienamente le affermazioni del grande mineralista italiano. Effettivamente trattando un pezzetto del campione di A. Scacchi con acidi, si ha una orte effervescenza e rimane della silice in pezzi con tutta l'apparenza di opale. In esso la liparite è presente ma in quantità minima ed impossibile a separarsi, in quantità sufficiente per uno studio accurato, dai carbonati che la rivestono.

Il peso specifico è assai più elevato di quello della liparite pura. Dei frammenti del campione di A. Scacchi vanno rapidamente a fondo in un liquido di peso specifico 2,346.

Stando così le cose, appariva molto interessante il poter confermare, o meno, la composizione della liparite data dal Casoria, in modo da stabilire con esattezza se si trattava di crisocolla o di un altro silicato idrato di rame ed eventualmente di un minerale finora ignoto.

Il ritrovamento, avvenuto in questi ultimi tempi, di tre nuovi silicati di rame aumentava, a mio avviso, l'interesse delle ricerche sulla composizione della liparite. Giacchè poteva darsi che la composizione del minerale, così imperfettamente studiato dal Casoria nel 1844, fosse da porsi in relazione (o addirittura da identificarsi) con quella della shattukite o della bisbeeite trovate da W. T. Schaller ([5]) nel 1915, o meglio, dato l'elevato tenore di acqua trovato dal Casoria, con quella della katangite di H. Buttgenbach ([6]).

([3]) « *Memorie geologiche sulla Campania e relazione dell'incendio accaduto nel Vesuvio nel mese di Febbraio 1850* ». Rend. R. Accad. Scienze. Napoli, Gennaio 1849 ed Aprile 1850. ([4]) Tale campione, del quale una parte pervenne ad Arcangelo Scacchi, fu mandato a Palermo verso il 1845 dal Sig. Amato che, in quell'epoca, faceva il commerciante di minerali a Lipari. Devo queste notizie alla gentilezza del Prof. O. de Fiore. ([5]) J. Wash, Ac. Sc., 5, 7 (1915). ([6]) Memorie della R. Accad. del Belgio. Serie II, 6 (1921).

Perciò, sono molto grato al Prof. O. de Fiore, il quale, durante le sue escursioni vulcanologiche all'isola di Lipari, mi ha gentilmente procurato un campione di liparite sul quale ho eseguito le indagini, i cui risultati espongo qui di seguito. Il campione è stato raccolto nelle fenditure di clivaggio di una grande colata andesitica, spessa talvolta fino a 100 metri, prossima alla località Quattropani nell'isola di Lipari (7).

Il minerale da me studiato, faceva parte di una incrostazione verde spessa, in alcuni punti, anche un millimetro e fortemente aderente alla lava. Un attento esame di tale incrostazione rilevò subito che i suoi principali costituenti erano due: una crosta superficiale verde apparentemente opaca, che al microscopio appariva costituita da fasci di cristalli birifrangenti che trattati sotto il microscopio con HCl davano una forte effervescenza (malachite) ed uno strato inferiore di una sostanza verde azzurra trasparente fortemente birifrangente (la liparite) i cui frammenti, quando erano assolutamente privi della polvere verde superficiale, non davano assolutamente effervescenza cogli acidi neanche a caldo.

Nella polvere della sostanza superficiale ho visto, al microscopio, i caratteristici geminati della malachite.

I frammenti di liparite staccati dalla lava sono stati accuratamente purificati con l'aiuto di una lente (e poi del microscopio) e quindi, anzitutto, sottoposti ad una analisi qualitativa e poi quantitativa.

All'uopo, un campione del minerale finemente pestato è stato fuso in crogiuolo di platino con carbonato sodico. La silice è stata separata con acido nitrico e non ho trascurato di tirare nuovamente a secco il filtrato dopo la prima filtrazione della silice, come consiglia Hillebrand. Il rame è stato dosato elettroliticamente nella soluzione nitrica; la separazione del ferro dall'alluminio è stata fatta con idrossido di potassio di controllata purezza; il calcio è stato separato dal magnesio col solito metodo fondato sulla diversa solubilità dei due ossalati.

L'acqua totale è stata determinata su un campione a parte, pesandola direttamente col metodo di Penfield. Ho poi dosato l'acqua che si elimina su cloruro di calcio.

È stato accertato che il ferro si trova nel minerale allo stato di sale ferrico.

(7) Per la descrizione della colata lavica, vedasi: *O. de Fiore*, « Geologia e morfologia di Lipari » (Isole Eolie). IV. *Formazioni andesitiche antiche e recenti*. Rend. R. Accad. Scienze. Napoli, serie III, 34, p. 115 (1928).

I risultati complessivi possono essere così riassunti:

		R. M.		
SiO_2	33,08	0,549	0,549	1,05
$^2/_3$ Fe_2O_3 (8) . .	1.79	0,008		
$^2/_3$ Al_2O_3 (8) . . .	1,19	0,008		
CaO	0,81	0,014	0,522	1
MgO	2,07	0,051		
CuO	35,10	0,441		
H_2O	9,52	0,528	0,528	1,01
H_2O su $CaCl_2$ . .	16,98	0,943	0,943	1,80
CO_2	tracce			
Totale . .	100,54			

Da essi appare evidente che la liparite è un silicato di rame dove il rame è in parte sostituito dal Ca e dal Mg.

La formula bruta del minerale secco su cloruro di calcio è $CuO.SiO_2.H_2O$. Invece la formula bruta della liparite in equilibrio con l'ambiente a 25° è $CuO.SiO_2.3H_2O$. Le due molecole di acqua che si eliminano sul cloruro di calcio sono legate molto labilmente. Disidratando su $CaCl_2$ vari campioni del minerale prelevati in punti diversi della crosta aderente alla lava si ottennero percentuali di H_2O sensibilmente differenti. In un'altra porzione del minerale accuratamente purificato, ho infatti trovato: H_2O su $CaCl_2$ 19,11 %; + H_2O 9,00 % e cioè acqua totale 28,11 %.

Un'altra determinazione di H_2O totale su un'altra porzione della crosta ha dato 27,62 %. Nel campione sul quale è stata fatta l'analisi totale, l'acqua eliminabile sul cloruro di calcio era, come abbiamo visto il 16,98 %.

Ho voluto fare qualche esperienza per cercare di conoscere la natura dell'acqua eliminabile su $CaCl_2$.

Com'è noto, quando si tratta di acqua di imbibizione o comunque disciolta nel composto la velocità di disidratazione varia continuamente, mentre nel caso di acqua di cristallizzazione la velocità di disidratazione, a temperatura costante, deve rimanere costante, sicchè tutta la sostanza non si è trasformata o nel sale anidro od in un altro idrato stabile.

(8) Effettivamente non è stato ancora dimostrato che il ferro e l'alluminio possano sostituire isomorficamente il rame, perciò, forse, è meglio ammettere che essi si trovino allo stato, per es., di allofane. Al microscopio si scorgevano infatti piccolissime quantità di una sostanza apparente amorfa. Piccolissime quantità di silice potrebbero poi trovarsi allo stato di opale. Tutto ciò non farebbe variare sensibilmente i rapporti molecolari.

In pratica però questo non si verifica rigorosamente, almeno nelle mie condizioni sperimentali, giacchè le ultime quantità di acqua sono sempre difficilmente eliminabili perchè trattenute da effetti meccanici dovuti ad un non completo rimescolamento della sostanza; si hanno però in genere risultati sufficienti per stabilire la natura dell'acqua.

Nelle mie esperienze la sostanza veniva posta, finemente pestata, in un essiccatore a cloruro di calçio e poi periodicamente pesata.

I risultati di una prima disidratazione sistematica sono riassunti nella seguente tabella:

TABELLA 1.

Perdita % su $CaCl_2$	Dopo ore	Perdita % per un'ora	Perdita % su $CaCl_2$	Dopo ore	Perdita % per un'ora
1,56	0,25	6,24	15,90	6.00	0,82
2,18	0.50	2,48	16,53	6,50	1,26
2,81	0,75	2,52	16,84	7,00	0,62
3.43	1,00	2,48	17.15	7.50	0,62
4,05	1,25	2,48	17,36	8,00	0,42
4,57	1,50	2,08	17,36	8,50	0,00
4,99	1,75	2,08	18,19	23,75	0,16
5,51	2,00	2,08	18,19	24,75	0,00
5,92	2 25	2,04	18,19	25,75	0,00
6,24	2,50	1,28	18,40	31,75	0,03
15,49	5,25	3,36	18,40	104,00	0,00
15,48	5,50	0,00			

I risultati di una seconda serie di esperienze sono riportati nella seguente tabella:

TABELLA 2.

Dopo ore	Perdita %	Perdita % per un'ora
0,25	5,60	22,40
0,50	9,32	14,88
1,02	12,03	5.21
1,25	13,40	5,95
1,48	14,42	4,43
1,79	15.09	2,16
2,50	16,62	2,15
7,13	17,13	0,11
10,13	17,43	0,11
26,23	17,94	0,03
44,23	18,62	0,03

Temperatura dell'ambiente circa 31°

Dai risultati delle esperienze mi pare possa dedursi che non si tratta di vera e propria acqua di cristallizzazione, ma piuttosto di un'acqua a carattere zeolitico. Ciò è anche confermato dalle esperienze di riassorbimento dell'acqua i cui risultati sono riassunti nella seguente.

TABELLA 3.

Il campione secco su $CaCl_2$ tenuto in ambiente saturo di umidità contiene:

Dopo ore	% di H_2O eliminabile su $CaCl_2$ (1)	Acqua % assorbita in un'ora
0,5	1,91	3,82
1,0	6.81	9.80
1,5	9,94	6,26
2,0	11,74	3,60
4,5	14.16	0,97
5,5	16,37	2,21
6,0	16.97	1,20
6,5	17,37	0,80
23,5	21,18	0,54
24,0	21,18	0,00
25,5	21,18	0,00
Temperatura dell'ambiente circa 27°		
A questo punto il campione venne portato in ambiente più caldo (circa 30°).		
28,5	20,18	—
29,5	18,17	—
31,0	18,17	—
47,5	20,18	—
54,5	19,98	—
71,5	19,98	—
73,5	19,98	—
78,5	19,98	—
95,5	19,98	—
100,5	19,98	—
119,5	19,98	—

Le esperienze di riassorbimento dell'acqua sono state fatte sul campione usato nell'analisi il quale conteneva 16,98 % di acqua eliminabile su $CaCl_2$. Esse dimostrano che il minerale è capace di riassorbire acqua fino a contenerne non solamente il 16,98 % ma circa il 20 %, cioè due molecole di acqua eliminabili su cloruro di calcio.

Le prime porzioni di acqua sono legate molto labilmente e cominciano ad eliminarsi già all'aria.

(1) Le percentuali sono calcolate sul campione completamente idratato.

Ciò spiega le diverse quantità di acqua trovate nei diversi punti del campione.

L'ultima molecola di acqua viene eliminata completamente solo ad alte temperature. A 110° il minerale perde solo lo 0,1 % del suo peso ed a 170° 1,99 %.

Come ho già detto, la liparite è fortemente birifrangente; niente, però, si può dire sulla sua forma cristallina.

Il peso specifico, determinato con ioduro di metilene successivamente diluito con toluene e la bilancia di Westhpal, è risultato eguale a 2,080 a 25° (media di varie determinazioni concordanti).

L'indice di rifrazione medio dei frammenti del minerale determinato al microscopio col metodo della linea di Beke, usando la luce del sodio, è risultato eguale ad 1,51.

Per la sua composizione chimica e specialmente per la natura dell'acqua contenuta in essa, la liparite credo debba ritenersi identica alla crisocolla e precisamente, più che ad ogni altra, si avvicina a quella varietà di crisocolla detta asperolite, trovata da R. Hermann ([10]) a Tagilsk (Russia) nel 1866, la cui formula può scriversi: $H_2CuSiO_4.2H_2O$.

Per la comune crisocolla, i valori più recenti del peso specifico sono compresi, secondo Spencer ([11]), fra 2,400 e 2,417. Gli indici di rifrazione, secondo Larsen ([12]), hanno i seguenti valori:

$$\alpha = 1,575 ; \beta = 1,595 ; \gamma = 1,598.$$

Non mancano, però, nella letteratura, valori del peso specifico compresi fra 2 e 2,2; naturalmente le varietà contenenti una maggiore quantità di acqua devono avere un peso specifico più basso ([13]).

Dopo le mie ricerche, il nome di liparite deve essere esclusivamente riservato alla nota roccia dell'isola di Lipari.

Oltre l'asperolite di R. Hermann si hanno molti altri esempi di crisocolle contenenti una quantità di acqua superiore a quella richiesta dalla formula $CuSiO_3.2H_2O$ generalmente ammessa per questo minerale. Ricordo un'analisi di J. M. Mallet ([14]) di una crisocolla dell'Arizona (Ivanhoe Mine), contenente il 31,65 % H_2O e quella più recente di W.

([10]) Bull. Soc. Nat. Moscau, 39, 32 (1866). Vedasi anche il lavoro di *P. Jeremejew*, Z. Kryst., 17, 625 (1890). ([11]) *Specific gravities of minerals: an index of some recents determinations.* Min. Mag., 21, n. 119. 337 (1927). ([12]) *The microscopic determination of non opaque minerals.* ([13]) *Hermann*, per l'asperolite, ha trovato 2,306. ([14]) Ch. New., 44, 203 (1881); 48, 109 (1883).

Lindgren e W. F. Hillebrand ([15]) di un campione pure dell'Arizona (Chifton Morenci Distr.) con il 26,30 % H_2O.

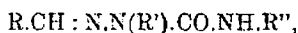
Di una crisocolla di Lipari si sono anche occupati Niser ([16]) e poi Blum ([17]).

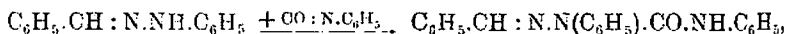
Dopo letto il lavoro di H. Buttgenbach ([18]), mi era sorto il dubbio che la composizione del minerale studiato potesse essere quella di un diidrato del composto del dioptasio. Però la curva costruita specialmente con i valori della tabella II mi ha tolto ogni dubbio, giacchè se, effettivamente, la liparite di Casoria fosse stata un diidrato del composto del dioptasio, essendo stabile anche il monoidrato (la katangite di Buttgenbach) la sua esistenza avrebbe dovuto rivelarsi nello studio della disidratazione.

Napoli. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Agosto 1928.

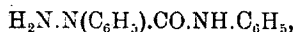
MINUNNI Gaetano e D'URSO Salvatore. — Ariliden-2.4-difenil-semicarbazoni da aldofenilidrazoni ed isocianato di fenile.

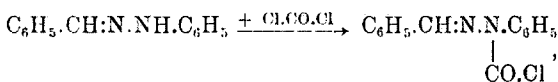
Per le nostre ricerche sulle sintesi di composti eterociclici azotati occorrevano, come materiali di partenza, sostanze costituite secondo la formula generale:

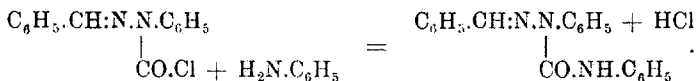
$$R.CH:N.N(R').CO.NH.R'',$$

cioè derivati aldeidici di semicarbazidi bisostituite. La via più comoda per giungere a tali composti era evidentemente l'addizione degli arilisocianati agli aldoidrazoni; così, per es., l'azione dell'isocianato di fenile sul benzal-fenilidrazone doveva condurre, secondo lo schema:

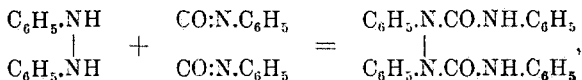
$$C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5 \xrightarrow{+CO:N.C_6H_5} C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5,$$

([15]) Am. Journ., 18 [4], 448 (1904). Z. Kryst., 42, 298 (1907). ([16]) N. Jahrb., 519 (1842). ([17]) Vedasi *Hintze*, « Handbuch der Mineralogie ». ([18]) *Description des mineraux du Congo belge* (5me Memoire). Acad. royale de Belgique (Classe des Sciences). Serie II, 6, (1921).

al benziliden-2.4-difenil-semicarbazone. Questa reazione fu studiata parecchi anni or sono da M. Busch ed A. Walter [1], ai quali interessava ottenere con metodo facile e da materiali accessibili il detto difenilsemicarbazone allo scopo di trasformarlo, per scissione del gruppo benzilidenico, nella 2.4-difenilsemicarbazide,

$$H_2N.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5,$$

allora sconosciuta. Ma le loro prime esperienze diedero risultati negativi e solo riscaldando ad elevata temperatura senza solvente la miscela di benzalfenilidrazone ed isocianato di fenile, riuscirono ad ottenere il suindicato difenilsemicarbazone, però il rendimento fu evidentemente molto scarso, dappoichè essi si videro costretti a ricorrere per la preparazione del semicarbazone ad un metodo indiretto più complicato; fecero cioè dapprima agire sulla soluzione benzolica del benzalfenilidrazone in presenza di piridina il fosgene sciolto nel toluolo, ottenendo secondo lo schema:

$$C_6H_5.CH{:}N.NH.C_6H_5 \xrightarrow{+\ Cl.CO.Cl} \begin{array}{l} C_6H_5.CH{:}N.N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\ CO.Cl \end{array},$$

il cloruro di un N-carboacido che per azione dell'anilina venne poi trasformato nel benziliden-2.4-difenil-semicarbazone:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH{:}N.N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\ CO.Cl + H_2N.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.CH{:}N.N.C_6H_5 + HCl \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\ CO.NH.C_6H_5 \end{array}.$$

Le difficoltà incontrate da Busch e Walter ci meravigliarono non poco, essendo nota la facilità, con cui l'isocianato di fenile si addiziona ai compostii organici contenenti idrogeno immidico, aminogruppi e ossidrili legati al carbonio od all'azoto, tanto più che la difenilidrazina simmetrica (idrazobenzolo), i cui gruppi immidici fanno parte, come quello degli aldofenilidrazoni, di un residuo idrazinico, reagisce senza difficoltà persino con due molecole di fenilisocianato, generando secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH \\ \quad\ \ | \\ C_6H_5.NH \end{array} + \begin{array}{l} CO{:}N.C_6H_5 \\ \\ CO{:}N.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.N.CO.NH.C_6H_5 \\ \qquad\ | \\ C_6H_5.N.CO.NH.C_6H_5 \end{array},$$

[1] **Ber., 36, 1357 (1903).**

il corrispondente derivato dicarbanilidico ([2]). E poichè, per le ragioni anzidette, ci interessava molto venire in possesso di un metodo pratico e di applicazione generale per la preparazione degli arilidensemicarbazoni bisostituiti, non esitammo a sottoporre ad un nuovo esame la reazione fra gli aldofenilidrazoni e l'isocianato di fenile. Le esperienze che brevemente descriveremo nella parte sperimentale, hanno dato risultati invero sorprendenti, dappoichè hanno dimostrato che *il benzalfenilidrazone e l'isocianato reagiscono fra di loro in presenza di benzolo anidro persino a temperatura ordinaria, fornendo con buon rendimento il benziliden-2.4-difenilsemicarbazone e che anche i fenilidrazoni di altre aldeidi aromatiche sono in grado di addizionare a freddo l'isocianato.* Naturalmente la reazione procede a caldo in modo più rapido, ma, operando a temperatura ordinaria, i semicarbazoni vengono ottenuti allo stato di maggior purezza e con rendimento più elevato. Quando si tratta di preparazioni in grande, si suddivide la quantità di idrazone che si vuole impiegare in porzioni di cinque grammi e dopo circa venti giorni, durante i quali si deve soltanto aver cura di rimescolare giornalmente per qualche minuto la miscela di idrazone, isocianato e benzolo, si raccoglie in unico filtro il semicarbazone che si separa cristallino mano mano che si forma e si procede poi alla purificazione dell'intera massa. Operando a caldo in soluzione benzolica, sempre però con porzioni non superiori ai cinque grammi, la reazione si compie di regola in poche ore; per la preparazione dei nitrobenziliden-difenil-semicarbazoni si è trovato più conveniente riscaldare i nitrobenzal-fenilidrazoni direttamente con l'isocianato, cioè senza solvente, in bagno di acido solforico a 130° per i composti orto e meta, a 150° per quello para. La purificazione dei semicarbazoni viene molto agevolata dalla loro poco solubilità in alcool, anche caldo, e dalla loro grande tendenza a cristallizzare.

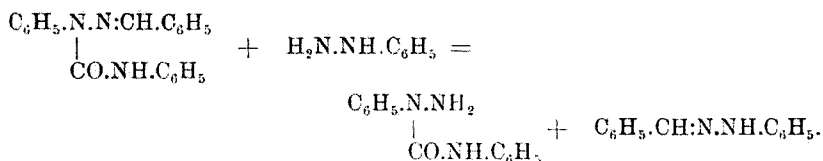
I tentativi fatti da Busch e Walter per trasformare il benziliden-2.4-difenil semicarbazone nella 2.4-difenilsemicarbazide per azione dell'acido solforico in soluzione alcoolica diedero risultati poco soddisfacenti, perchè nelle condizioni anzidette l'aldeide benzoica si sdoppia con grande difficoltà e la semicarbazide subisce per l'azione prolungata dell'acido una ulteriore scissione. Per la preparazione delle 2.4-diarilsemicarbazidi si dovette pertanto ricorrere a metodi più complicati, per la cui conoscenza rimandiamo il lettore alla Nota di Busch e Frey ([3]).

Avendo le nostre esperienze reso ormai facilmente accessibili gli ariliden-2.4-diaril-semicarbazoni, abbiamo creduto opportuno tentare per

([2]) Ber., 23, 489 (1890). ([3]) Ber., 36, 1362 (1903).

altra via la loro trasformazione nelle 2.4-diarilsemicarbazidi, che offrono interesse per le trasposizioni molecolari che sono in grado di subire e come materiali di partenza per la sintesi di composti eterociclici azotati. Recentemente abbiamo fatto rilevare [1] che il gruppo arilidenico legato all'azoto si sdoppia facilmente allo stato di fenilidrazone per azione della fenilidrazina e che questo metodo è molto più blando e dà pertanto migliori risultati della scissione mediante gli acidi minerali. In base ai fatti finora noti poteva ritenersi probabile la trasformazione del benziliden-2.4-difenilsemicarbazone nella 2.4-difenilsemicarbazide per azione della fenilidrazina secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N.N{:}CH.C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CO.NH.C_6H_5 \end{array} + H_2N.NH.C_6H_5 =$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5.N.NH_2 \\ \quad | \\ \quad CO.NH.C_6H_5 \end{array} + C_6H_5.CH{:}N.NH.C_6H_5.$$

Le relative esperienze hanno dimostrato che anche in questo caso il gruppo benzilidenico si sdoppia con grande facilità; ma l'ottenimento della difenilsemicarbazide allo stato puro ha presentato inattese difficoltà, che non è stato ancora possibile superare.

I nitrobenziliden-difenilsemicarbazoni, trattati in soluzione di acido acetico glaciale con polvere di zinco, non si trasformano nei corrispondenti aminoderivati, ma subiscono una scissione, in cui si genera in quantità rilevante la difenilurea simmetrica, $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_5$. In modo analogo si comporta il benziliden-difenilsemicarbazone, che ha fornito insieme all'urea bisostituita un composto ben cristallizzato fusibile a 116-118°, che non abbiamo potuto ulteriormente studiare a causa dello scarsissimo rendimento; ci proponiamo però di continuare queste ricerche nella speranza di chiarire l'interessante reazione in tutte le sue fasi.

Le esperienze sull'ossidazione degli ariliden-difenilsemicarbazoni ci hanno condotto ad un nuovo metodo generale di preparazione di triaril-derivati dell'1.2.4-triazolo; i risultati conseguiti verranno comunicati in un'altra Nota (vedi pag. 820).

(1) Questa Gazzetta, 58, 487 (1928).

PARTE SPERIMENTALE.

I. Benzal-fenilidrazone ed isocianato di fenile.

Benziliden-2.4-difenil-semicarbazone : $C_6H_5.CH : N.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$.

(In collaborazione con *Guglielmino Silvia*).

Reazione a caldo. — In un palloncino a fondo rotondo si sciolgono gr. 5 di idrazone ben secco in 25 cc. di benzolo anidro, si aggiungono gr. 3,5 di isocianato, si unisce il palloncino ad un refrigerante ascendente munito di tubo a cloruro di calcio e si riscalda la miscela alla ebullizione a ricadere sopra un bagno di sabbia per tre ore consecutive; distillato il solvente a b. m., si versa il residuo oleoso ancora caldo in capsula e durante il raffreddamento lo si rimescola con una bacchetta di vetro allo scopo di evitare la formazione di una massa compatta che fortemente aderisce alle pareti della capsula. Per liberare il prodotto dall'eccesso di isocianato rimasto incombinato si stempera la massa grumosa e cristallina con alcool in mortaio fino a ridurla allo stato di densa poltiglia, si filtra alla pompa e si lava sul filtro con alcool. Dopo una cristallizzazione dall'alcool bollente, in cui la sostanza è poco solubile, si hanno circa quattro grammi di semicarbazone fusibile a 169-171° e sufficientemente puro per essere impiegato come materiale di partenza; per ottenere un prodotto con punto di fusione costante è necessario sottoporlo ad altre due cristallizzazioni dallo stesso solvente. L'analisi diede numeri concordanti:

trov. %: C 76,3 ; H 5,6 ; N 13,4 ;

per $C_{20}H_{17}ON_3$ calc. : 76,2 ; 5,4 ; 13,3.

Il semicarbazone preparato nel modo anzidetto aveva tutti i caratteri di solubilità del composto ottenuto da Busch e Walter (l. c.), fondeva però a 174-175°, mentre essi osservarono il punto di fusione 173°. Pertanto ci sembrò opportuno preparare il semicarbazone secondo le indicazioni dei sullodati chimici ed a tale scopo riscaldammo per qualche tempo all'ebullizione in bagno di acido solforico la miscela di benzalfenilidrazone (gr. 5) ed isocianato di fenile (gr. 3,5); dopo tre cristallizzazioni si ebbe una sostanza colorata leggermente in rosa che fondeva anch'essa a 174-175°.

Dall'alcool di stemperamento del semicarbazone grezzo preparato in soluzione benzolica fu isolata una piccolissima quantità di sostanza cristallina giallognola che, decolorata con carbone animale e ricristal-

lizzata dall'alcool bollente, fu riconosciuta al punto di fusione (238-239°) ed alle altre proprietà fisiche per difenilurea, $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_5$.

Facciamo inoltre rilevare che una esperienza eseguita con quantità doppie di ingredienti (gr. 10 di idrazone, gr. 7 di isocianato e cc. 50 di benzolo anidro) non diede risultato soddisfacente; il prodotto ottenuto fondeva dopo una cristallizzazione dall'alcool fra 130 e 150° ed era costituito da una miscela di semicarbazone e fenilidrazone inalterato.

Reazione a temperatura ordinaria. — Si sciolsero a blando calore gr. 5 di benzalfenilidrazone secco in 25 cc. di benzolo anidro, indi si versarono nella soluzione gr. 3,5 di isocianato e si abbandonò il tutto a sè in bevuta chiusa. Dal liquido, il cui colore passò per aggiunta del reattivo, dal giallo-oro al rosso arancio, cristallizzò per raffreddamento una parte dell'idrazone in lunghi aghi leggeri, che però lentamente si ridisciolsero, mentre un nuovo prodotto cristallino, polverulento e pesante andava man mano separandosi. Dopo una quindicina di giorni, durante i quali si ebbe cura di rimescolare spesso la massa, l'idrazone era completamente scomparso ed allora si staccò la sostanza cristallina dalle pareti della bevuta, si gettò il tutto in una capsula e si fece evaporare a b. m. tutto il benzolo; il residuo oleoso si rapprese per raffreddamento in una massa cristallina, dura, che venne stemperata in mortaio con alcool, filtrata alla pompa e cristallizzata dall'alcool bollente, da cui si separò in bellissimi cristalli colorati in rosa di aspetto perfettamente identico a quello del semicarbazone avuto nella reazione a caldo; essi fondevano bene a 172-173° e pesavano gr. 4,3. Come si vede la reazione a freddo fornisce un prodotto più puro ed un rendimento migliore, e deve pertanto considerarsi come il metodo più conveniente per la preparazione in grande del semicarbazone.

Nella reazione a freddo si formano in quantità piccolissima due prodotti secondari che riuscimmo ad isolare in una preparazione fatta con 50 gr. di idrazone distribuiti in dieci bevute, il cui contenuto venne dopo 15 giorni riunito e concentrato per distillazione a b. m. Nel cristallizzare dall'alcool bollente il semicarbazone liberato dalle acque madri benzoliche originarie mediante filtrazione alla pompa, rimase indisciolta una sostanza che da un miscuglio bollente di alcool e benzolo si separava in bellissimi aghi setacei di color giallo canarino; essa era però costituita da un miscuglio, perchè fondeva male fra 175 e 188°. L'altro prodotto secondario, più solubile in benzolo, fu isolato dalle acque benzoliche primitive; queste vennero dapprima riscaldate a b. m. in capsula fino alla completa evaporazione del solvente, ed il residuo, costituito da una massa oleosa rosso-bruna, fu aggiunto a caldo di circa 60 cc. di alcool e rimescolato continuamente durante il raffreddamento; la so-

stanza cristallina che si separò, fu filtrata alla pompa e trattata poi con un po' di alcool bollente, in cui in gran parte si sciolse; la parte rimasta indisciolta venne ricristallizzata da un miscuglio bollente di alcool e benzolo ed ottenuta in forma di minutissimi cristalli aghiformi di color giallo pallido fusibili a 194-196°. Lo studio ulteriore di questo prodotto fu reso impossibile dal rendimento scarsissimo.

Il prodotto principale della reazione fra il benzalfenilidrazone e l'isocianato, cioè il benziliden-difenil-semicarbazone, viene facilmente attaccato dai riducenti; trattato a b. m. in soluzione di acido acetico glaciale con polvere di zinco, fornisce difenilurea simmetrica che si separa in quantità rilevante diluendo con acqua la soluzione acetica e che fu riconosciuta al suo punto di fusione (238-239°) ed alle altre sue proprietà; concentrando a b. m. il filtrato, estraendo con etere il residuo dopo averlo reso alcalino con ammoniaca e distillando il solvente, rimane un olio che per raffreddamento si rapprende in una massa cristallina solubile in acqua calda, da cui col riposo si separano laminette giallognole fusibili a 116-118°; ulteriori ricerche su questa sostanza non furono eseguite a causa del rendimento assai scarso.

Per quanto riguarda l'azione della fenilidrazina sul benziliden-difenil-semicarbazone, abbiamo osservato che riscaldando la miscela dei due corpi a 150° in bagno di acido solforico, si ottiene per raffreddamento una massa amorfa pastosa, che rimescolata a caldo con acido cloridrico diluito, si solidifica completamente e si separa dall'alcool bollente in cristalli che anche dopo una seconda cristallizzazione fondono male fra 125 e 145°; dall'acido cloridrico del trattamento del prodotto grezzo si separò per aggiunta di ammoniaca una quantità trascurabile di materia resinosa.

Operando in soluzione di acido acetico glaciale, riscaldando cioè per parecchie ore all'ebullizione a ricadere su rete metallica la miscela di gr. 5 di semicarbazone e gr. 2 di fenilidrazina (leggero eccesso) sciolta in 10 cc. di detto solvente, si potè nettamente constatare lo sdoppiamento del gruppo benzilidenico; infatti, per raffreddamento si separò abbondantemente una sostanza cristallina aghiforme che al punto di fusione (154-156°) ed alle altre proprietà fu riconosciuta per il benzalfenilidrazone. I tentativi fatti finora per isolare prodotti cristallizzati dalle acque acetiche non hanno dato risultati favorevoli; lo studio della reazione sarà però continuato anche con altri semicarbazoni nella speranza di poter giungere per questa via ad un metodo pratico per la preparazione della difenil-semicarbazide.

II. O-NITROBENZAL-FENILIDRAZONE ED ISOCIANATO DI FENILE.

o Nitrobenziliden-2.4 difenil-semicarbazone: $NO_2.C_6H_4.CH:N.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$

(In collaborazione con *Salanitro Pietro*).

In soluzione benzolica la reazione fra l'o-nitrobenzal-fenilidrazone e l'isocianato procede molto lentamente; anche se si riscalda per tre ore all'ebullizione a ricadere la miscela di gr. 2 di idrazone e gr. 1,2 d'isocianato (calcolato gr. 0,98) sciolta in 50 cc. di benzolo anidro, si separa per raffreddamento idrazone inalterato, riconosciuto al punto di fusione (155-157°); le acque madri benzoliche concentrate ed abbandonate all'evaporazione spontanea fornirono una piccola quantità di sostanza poco solubile in alcool e fusibile a 178-181° ed un terzo prodotto cristallino che si scioglieva facilmente a caldo nell'alcool, fondeva male fra 135 e 170° ed era evidentemente costituito da un miscuglio di semicarbazone ed idrazone inalterato.

Si ricorse allora all'azione diretta, riscaldando la miscela degl'ingredienti senza solvente in bagno di acido solforico. Si constatò che a 120° rimaneva idrazone inalterato anche dopo tre ore di riscaldamento; se invece si elevava la temperatura del bagno a 150°, il prodotto della reazione si resinificava quasi completamente. Risultati soddisfacenti si ottengono, quando si riscalda per circa tre ore la miscela di gr. 2 di idrazone e gr. 2 di isocianato a 130°; verso 110° la massa si trasforma in un liquido bruno denso che dopo circa due ore e mezza si rapprende di regola spontaneamente già a caldo in una massa cristallina di color rosso-arancio, che viene dapprima stemperata con poco alcool caldo e poi filtrata alla pompa. Il prodotto rimasto indisciolto era di color giallo e di aspetto uniforme, fondeva a 183-185° e pesava gr. 2. Nelle condizioni suindicate la miscela di gr. 5 di idrazone e gr. 5 di isocianato fornì un prodotto che fondeva male fra 132 e 165°.

Il semicarbazone si separa dall'alcool bollente in cristalli aghiformi, lunghi, gialli e lucenti; dopo tre cristallizzazioni si ebbe una sostanza con punto di fusione costante, la quale diede all'analisi numeri concordanti:

trov. %: N 15,7;

per $C_{20}H_{16}O_3N_4$ calc. : 15,6.

Il semicarbazone fonde con leggero sviluppo di gas a 190-192°; nell'alcool esso è quasi insolubile a freddo, poco solubile a caldo; nel benzolo è solubile a freddo, solubilissimo a caldo; nell'acetone si scioglie

bene anche a freddo; nell'etere è quasi insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo.

Se si sciolgono a b. m. in poco benzolo gr. 2 di o-nitrobenzal-fenilidrazone, si aggiungono alla soluzione gr. 2 di isocianato e si abbandona a sè la miscela in bevuta chiusa, si separa per raffreddamento una parte dell'idrazone che ritorna poi lentamente in soluzione. Dopo tre o quattro giorni incominciò a separarsi in forma di aghi gialli un nuovo prodotto, che al ventesimo giorno venne filtrato e lavato con alcool; un'altra porzione di sostanza si ebbe dalle acque madri benzoliche; dopo una cristallizzazione dall'alcool bollente i due campioni fondevano alla stessa temperatura del semicarbazone ottenuto a caldo. Poichè il rendimento è quasi identico, è da preferirsi il metodo di preparazione a caldo senza solvente, perchè più rapido.

La soluzione del semicarbazone in acido acetico glaciale, colorata in rosso-arancio, si decolora completamente, quando viene riscaldata per qualche ora a b. m. in presenza di polvere di zinco. Sin dall'inizio si nota la separazione di una sostanza fioccosa, quasi bianca che poi lentamente si ridiscioglie. Dal liquido acido, separato per filtrazione a caldo dalla parte minerale rimasta indisciolta, precipitò per diluizione con acqua una sostanza fioccosa giallognola che dopo il trattamento con carbone animale fu cristallizzata dall'alcool bollente, da cui si ebbe in aghetti bianchi fusibili a 236-238°; questo punto di fusione ed i risultati dell'analisi dimostrano che il prodotto è la difenilurea simmetrica:

trov. %: C 73,5 ; H 6,0 ; N 13,3 ;

per $C_{13}H_{12}ON_2$ calc. : » 73,6 ; 5,7 ; 13,2.

III. m-NITROBENZAL-FENILIDRAZONE ED ISOCIANATO DI FENILE.

m-Nitrobenziliden-2.4-difenil-semicarbazone.

(In collaborazione con *Torrisi Domenico*).

Anche il fenilidrazone dell'aldeide m-nitrobenzoica reagisce bene con l'isocianato a temperatura ordinaria in soluzione di benzolo anidro. I migliori rendimenti si ebbero operando con porzioni di due grammi di idrazone che venivano sciolti a blando calore in 50 cc. di benzolo; alla soluzione si aggiungevano poi gr. 2 di isocianato e si abbandonava il tutto a sè in bevuta chiusa, avendo cura di rimescolare ogni giorno la massa per alcuni minuti. Dopo due giorni incominciò a separarsi lungo le pareti un nuovo composto sotto forma di minuti cristalli gialli,

la cui quantità aumentava giornalmente; dopo tre settimane essi vennero filtrati e lavati con alcool; fondevano a 203-204° e pesavano gr. 2,2. Una seconda esperienza fatta con gr. 5 di idrazone e gr. 5 di isocianato procedette nel modo suindicato, ma fornì soltanto gr. 3,6 di prodotto. Le acque benzoliche originarie, ridotte a piccolo volume ed abbandonate all'evaporazione spontanea, lasciarono un residuo resinoso. Se si opera in soluzione benzolica bollente, sono necessarie circa 6 ore di riscaldamento per trasformare gr. 2 di idrazone nel corrispondente semicarbazone; impiegandone gr. 5, la trasformazione completa si raggiunge soltanto dopo 10 ore.

Più rapidamente procede la reazione in assenza di solvente. La miscela di gr. 5 di m-nitrobenzal-fenilidrazone e gr. 5 di isocianato, riscaldata in tubo da saggio in bagno di acido solforico, si trasforma verso 110° in un liquido rosso-bruno. da cui dopo circa due ore di riscaldamento a 130-135° incomincia a separarsi una sostanza cristallina in aghi riuniti a ciuffetti e dopo un'altra mezz'ora il tutto si trasforma in una massa solida gialla, che dopo il raffreddamento viene rimescolata con alcool caldo; si getta poi la poltiglia in una capsula e la si abbandona all'evaporazione spontanea. Il residuo viene stemperato in mortaio con alcool, filtrato, riscaldato per alcuni minuti a ricadere con alcool, nuovamente filtrato e lavato sul filtro con nuovo alcool; si ebbero così gr. 4,3 di prodotto quasi puro, che fondeva, come quello ottenuto a freddo, fra 202 e 204°; un'altra piccola porzione di sostanza fusibile alla stessa temperatura si ricavò dalle acque alcooliche di stemperamento e di lavaggio del prodotto grezzo. Questo metodo fu adottato per la preparazione in grande del semicarbazone che, purificato fino a punto di fusione costante, diede all'analisi numeri concordanti:

trov. %: N 15,5;
per $C_{20}H_{16}O_3N_4$ calc. : 15,6.

Il m-nitrobenziliden-semicarbazone è pochissimo solubile, anche a caldo, nell'alcool e nel benzolo, meglio si scioglie a caldo nel cloroformio, nell'acetone e nell'acido acetico glaciale, ma la cristallizzazione dagli ultimi tre solventi è lenta e poco redditizia; il solvente più adatto per la purificazione è il toluolo bollente, in cui la sostanza si scioglie abbastanza bene; per raffreddamento si separa abbondantemente e con rapidità in piccoli aghi gialli, setacei, raggruppati a ciuffi. Il campione destinato all'analisi venne lavato bene sul filtro con alcool; esso fondeva a 206 208° con leggiero sviluppo gassoso.

La riduzione del semicarbazone con polvere di zinco in soluzione di acido acetico glaciale procede con gli stessi fenomeni di quella dell'isomero orto e fornisce anch'essa un prodotto che dall'alcool si separa

in aghi bianchi setacei, fonde a 235-237° ed ha la composizione della difenil-urea:

trov. %: N 13,2;
per $C_{13}H_{12}ON_2$ calc. : 13,2.

IV. p-NITROBENZAL-FENILIDRAZONE ED ISOCIANATO DI FENILE.

p-Nitrobenziliden-2.4-difenil-semicarbazone.

(In collaborazione con *Vasta Mario*).

In soluzione benzolica l'idrazone dell'aldeide p-nitrobenzoica reagisce molto lentamente con l'isocianato; anche se si opera con porzioni di due grammi e si prolunga il riscaldamento a b. m. all'ebullizione per tre ore, l'idrazone per raffreddamento si separa inalterato in forma di mammelloni di color rosso, che si sciolgono facilmente nell'alcool bollente. Se si impiega un grande eccesso di isocianato, si riscalda la miscela per cinque ore consecutive e si distilla poi il solvente, si ottiene un residuo cristallino che in poco alcool bollente si scioglie solo in parte; la porzione rimasta indisciolta, costituita da un miscuglio di cristalli di color roseo (nuovo prodotto) e di cristalli colorati intensamente in rosso (idrazone), fondeva male fra 135° e 165°. La completa trasformazione si raggiunse, riscaldando la miscela di gr. 1 di idrazone e gr. 1,3 di isocianato, sciolta in 15 cc. di benzolo, per 9 ore a fiamma diretta su rete metallica con letto di amianto; distillato il solvente e stemperato con alcool il residuo, si ebbe un prodotto di aspetto uniforme e di colore giallo-rosa, che pesava gr. 0,6 e fondeva dopo una cristallizzazione da molto alcool bollente a 198-200°.

Risultati più soddisfacenti si ottennero riscaldando direttamente senza solvente a 150° e per cinque ore consecutive la miscela di gr. 5 di p-nitrobenzal-fenilidrazone e gr. 4 di isocianato in palloncino immerso in un bagno di acido solforico. Si osservò che verso i 120° la massa si trasformò in un liquido bruno e denso, che dopo due ore di riscaldamento a 150° si rapprese spontaneamente a caldo in una poltiglia cristallina molto densa, che per raffreddamento si trasformò in una massa gialla compatta; questa venne aggiunta di alcool, sminuzzata con spatola di vetro, stemperata in mortaio, filtrata e lavata con alcool alla pompa. Per la purificazione si prestò bene il miscuglio di alcool e benzolo; a tale scopo si trattò prima il prodotto grezzo a ricadere con poco alcool bollente, in cui rimase in gran parte indisciolto,

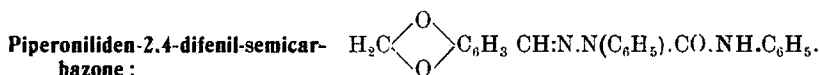
indi si filtrò nuovamente alla pompa, si sospese la sostanza in alcool, si riscaldò a ricadere e alla massa bollente si aggiunse benzolo a piccole porzioni fino a completa soluzione; per raffreddamento si separarono abbondantemente cristalli aghiformi di un bel colore giallo-roseo, che dopo una seconda cristallizzazione erano chimicamente puri e diedero all'analisi numeri concordanti:

trov. %: N 15,6;

per $C_{20}H_{16}O_3N_4$ calc. : 15,6.

Il p-nitrobenziliden 2.4-difenil-semicarbazone fonde a 199-201°; è poco solubile nell'alcool bollente, solubilissimo a caldo nel benzolo e nell'acetone. Da gr. 5 di idrazone si ottennero in media gr. 4,5 di semicarbazone puro compresa la porzione che si separa col riposo dall'alcool del trattamento a caldo del prodotto grezzo.

V. Piperonal-fenilidrazone ed isocianato di fenile.

Piperoniliden-2.4-difenil-semicarbazone: $H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3\ CH{:}N.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$.

(In collaborazione con *Torrisi Domenico*).

Il fenilidrazone del piperonale reagisce facilmente con l'isocianato anche in soluzione benzolica. I migliori rendimenti in semicarbazone si ottengono, quando si opera a temperatura ordinaria; a tale scopo si sciolgono in bevuta a blando calore gr. 5 di idrazone in 25 cc. di benzolo anidro, si aggiungono gr. 2,6 di isocianato e si lascia la miscela a sè in vaso chiuso, avendo cura di rimescolarla ogni giorno per qualche minuto. Dal liquido di color rosso-arancio incomincia a separarsi al terzo giorno lungo le pareti della bevuta una sostanza cristallina in forma di globuletti giallognoli, la cui quantità aumenta rapidamente. Dopo tre settimane si filtra alla pompa, si stempera il prodotto con alcool, si filtra nuovamente e si lava con alcool, in tal modo si ottiene un prodotto quasi bianco ed abbastanza puro con un rendimento di circa il 92 % del teorico.

Più rapida è la reazione a caldo: la miscela di gr. 5 di idrazone e gr. 2,6 di isocianato, sciolta in 50 cc. di benzolo anidro, venne riscaldata per tre ore all'ebullizione a ricadere su rete metallica con letto di amianto; distillato il solvente a b. m., si versò in capsula il residuo, che per raffreddamento si rapprese in una massa giallognola; questa venne liberata dalle impurezze resinose stemperandola dapprima in

mortaio con alcool e riscaldandola poi per alcuni minuti a b. m. con un po' di detto solvente; in ultimo si filtrò alla pompa e si lavò con nuovo alcool; si ebbero così gr. 5,3 di prodotto cristallino, giallognolo, che venne ricristallizzato dall'alcool bollente fino a punto di fusione costante, indi analizzato:

trov. %: N 11,8;

per $C_{21}H_{17}O_3N_3$ calc. : 11,7.

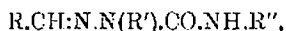
Il piperoniliden-2.4-difenil-semicarbazone cristallizza dall'alcool bollente sotto forma di globuletti lucenti ammassati di colore bianco giallognolo, esso fonde a 169-169,5° con leggiero sviluppo di gas; è poco solubile, anche a caldo, nell'alcool; nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio è discretamente solubile a freddo, si scioglie invece facilmente a caldo.

L'alcool di stemperamento del prodotto grezzo e le acque madri delle varie cristallizzazioni non fornirono prodotti secondari cristallini, ma soltanto piccole quantità di semicarbazone impuro.

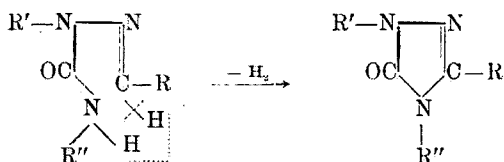
Catania. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Agosto 1928.

MINUNNI Gaetano e D'URSO Salvatore. — **Nuove sintesi di nuclei eterociclici azotati. - Nota III. Triaril-derivati dell'1.2.4-triazolo dagli ariliden-2.4-difenil-semicarbazoni.**

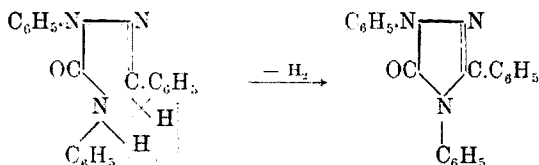
I risultati da noi conseguiti nello studio dell'azione dell'isocianato di fenile sugli aldofenilidrazoni e comunicati nella precedente Nota (vedi pag. 808) hanno reso facilmente accessibili gli ariliden-2.4-diaril-semicarbazoni:

R.CH:N.N(R').CO.NH.R'',

che hanno importanza dal punto di vista sintetico, perchè la loro struttura chimica li rende suscettibili di numerose trasformazioni in composti di vario tipo sia isociclici, sia eterociclici. Subito dopo la elaborazione del metodo generale di preparazione di detti semicarbazoni iniziammo le ricerche per la loro utilizzazione nel campo della sintesi, fissando an-

zitutto la nostra attenzione sulla trasformazione in derivati dell'1.2.4-triazolo, ai quali, come si rileva dallo schema:

$$\begin{array}{c} R'-N \text{———} N \\ OC \quad\quad C-R \\ N \quad \times H \\ R'' \quad H \end{array} \xrightarrow{-H_2} \begin{array}{c} R'-N \text{———} N \\ OC \quad\quad C-R \\ N \\ | \\ R'' \end{array}$$

si può pervenire per eliminazione di due atomi di idrogeno da una molecola di semicarbazone.

Già nel 1903 Busch e Walter [1] erano riusciti ad ottenere in piccola quantità l'1.3.4 trifenil-1.2.4-triazolone dal benziliden-2.4-difenil-semicarbazone secondo lo schema:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N \text{———} N \\ OC \quad\quad C.C_6H_5 \\ N \quad \times H \\ C_6H_5 \quad H \end{array} \xrightarrow{-H_2} \begin{array}{c} C_6H_5.N \text{———} N \\ OC \quad\quad C.C_6H_5 \\ N \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Ma questa osservazione era rimasta finora del tutto sterile per la chimica dei triazoli, sia per la mancanza di un metodo generale comodo e redditizio per la preparazione dei materiali di partenza, cioè dei semicarbazoni, sia perchè molto disagevole era il modo di operare di Busch e Walter, i quali effettuarono l'ossidazione riscaldando il semicarbazone in porzioni di un grammo in tubo chiuso con alcool e cloruro ferrico.

Per potere utilizzare i semicarbazoni per la sintesi di composti triazolici era pertanto necessario trovare un ossidante di applicazione generale capace di agire più energicamente sugli ariliden-diaril-semicarbazoni ed in modo tale da permettere allo sperimentatore di operare in vaso aperto, evitando così l'impiego dei tubi chiusi assai fastidioso specialmente quando si lavora con liquidi molto volatili.

Esaminando la formola dei semicarbazoni, si rileva che dei due atomi di idrogeno da eliminarsi uno fa parte di un gruppo metinico,

(1) Ber., 36, 1360 (1903).

l'altro è un idrogeno immidico. Gl stessi gruppi esistono negli aldofenilidrazoni,

$$R.CH:N.NH.C_6H_5,$$

dai quali, come hanno dimostrato le estese ricerche di uno di noi [2], è facile eliminare tanto l'idrogeno metinico quanto l'idrogeno immidico *per azione del nitrito di amile.* La chiusura del nucleo triazolico per trattamento dei suindicati semicarbazoni con detto ossidante appariva pertanto molto probabile. Queste previsioni sono state pienamente confermate dalle nostre esperienze, le quali hanno dimostrato che tutti i semicarbazoni da noi ottenuti dagli aldofenilidrazoni ed isocianato di fenile (l. c.) si trasformano in 1.3.4-triaril-1.2.4-triazoloni, quando vengono riscaldati con nitrito di amile. Il benziliden-2.4-difenil-semicarbazone reagisce facilmente in soluzione di benzolo anidro a b. m. e persino a temperatura ordinaria: i tre nitrobenziliden-2.4-difenil-semicarbazoni orto, meta e para,

$$NO_2.C_6H_4.CH:N.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5,$$

ed il piperoniliden-2.4-difenil-semicarbazone,

$$H_2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH:N.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5,$$

reagiscono in soluzione con estrema lentezza, ma dànno anch'essi con discreto rendimento i rispettivi triazoloni, quando vengono riscaldati all'ebullizione per parecchie ore con nitrito di amile senza solvente.

I triaril-triazoloni sono poco solubili a freddo nell'alcool, vi si sciolgono discretamente a caldo e cristallizzano con grande facilità il che agevola molto la loro purificazione.

Numerosi sono i metodi finora conosciuti per la sintesi dell'1.2.4-triazolo, dei suoi omologhi e dei suoi prodotti di sostituzione; estese applicazioni hanno trovato specialmente le interessanti reazioni studiate da Bladin, da Andreocci e da Pellizzari.

Il metodo da noi elaborato ha particolare importanza per la sintesi degli 1.3.4-triaril-1.2.4-triazoloni:

$$\begin{array}{ccc} R.N_{(1)} & — & {}_{(2)}N \\ | & & \| \\ OC_{(5)} & & {}_{(3)}C.R' \\ & \diagdown_{(4)} \diagup & \\ & N.R'' & \end{array}$$

[2] Questa Gazzetta, 57, 505 (1927).

i quali da ora in poi possono essere ottenuti facilmente e con discreto rendimento; e poichè nella nostra reazione i prodotti di partenza sono gli aldoarilidrazoni e gli arilisocianati, grandissimo è il numero di composti triazolici, cui essa può condurre.

PARTE SPERIMENTALE.

I. Ossidazione del benziliden-2.4-difenil-semicarbazone.

(In collaborazione con *Guglielmino Silvia*).

1.3.4-Trifenil-1.2.4-triazolone:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N \text{—} N \\ OC \quad\quad C.C_6H_5 \\ N.C_6N_5 \end{array}$$

Con l'ossido giallo di mercurio il benziliden-difenilsemicarbazone non reagisce nè in soluzione eterea, nè in soluzione cloroformica. Anche quando si fa agire il nitrito di amile in soluzione eterea e si riscalda la miscela per parecchie ore a ricadere, il semicarbazone rimane completamente inalterato; ma se s'impiega un solvente a punto di ebullizione più elevato, la trasformazione in triazolone avviene con grande facilità. Nei primi saggi si riscaldò all'ebullizione a fuoco nudo per due ore la soluzione di un grammo di semicarbazone e due grammi di nitrito di amile in 40 cc. di toluolo anidro; distillato il solvente a pressione ridotta, si ebbe un residuo cristallino che dopo una cristallizzazione dall'alcool bollente fondeva a 218-220° ed era pertanto triazolone quasi puro.

Più agevole riesce la preparazione in soluzione benzolica: si sciolgono gr. 5 di benziliden-difenilsemicarbazone in 30 cc. di benzolo anidro, si aggiungono gr. 10 di nitrito di amile e si riscalda all'ebullizione su rete metallica con refrigerante ascendente munito di tubo a cloruro di calcio; non appena la massa entra in ebullizione, si inizia una reazione molto viva con abbondante sviluppo di vapori rutilanti. La completa trasformazione del semicarbazone richiede, per la quantità suindicata, non meno di sei ore; non nuoce però al rendimento, se la massa viene riscaldata in due riprese. Dopo alcune ore di riposo il liquido si trasforma in una densa poltiglia di cristalli che vengono filtrati alla pompa, ben spremuti sul filtro e lavati con alcool. Il prodotto dopo una cristallizzazione dall'alcool bollente fonde a 220-221° e basta ricristallizzarlo

una seconda volta per raggiungere la costanza del punto di fusione. L'analisi diede numeri concordanti con quelli richiesti dalla formula del trifenil-triazolone:

trov. %: C 76,8; H 5,0; N 13,5;

per $C_{20}H_{15}ON_3$ calc. : 76,7; 4,8; 13,4.

Il triazolone ottenuto da Busch e Walter nel modo precedentemente indicato non era allo stato di chimica purezza, perchè fondeva a 215-216°; il nostro prodotto fuse invece a 221,5-222° e con fiamma un pochino più alta a 222-223°. Il trifenil triazolone è poco solubile, anche a caldo, nell'alcool, quasi insolubile in etere; si scioglie abbastanza bene a caldo nel benzolo ed è molto solubile nel cloroformio.

Il rendimento in prodotto puro ammonta in media al 40 % del semicarbazone impiegato e risulta un po' più elevato, quando si opera con porzioni di due grammi di semicarbazone, cinque grammi di nitrito di amile e cc. 20 di benzolo, però anche con quantità così ridotte il riscaldamento della miscela all'ebullizione deve durare non meno di sei ore; una esperienza, in cui gli ingredienti erano stati riscaldati soltanto per quattro ore consecutive, fornì un miscuglio di triazolone e di semicarbazone inalterato. Come si è fatto già rilevare, l'ossidazione avviene anche *a temperatura ordinaria*; infatti abbandonando a sè per molti giorni in vaso chiuso la soluzione benzolica concentrata del semicarbazone aggiunta di un eccesso di nitrito di amile, si separa lentamente una quantità rilevante di triazolone che dopo una cristallizzazione fonde bene a 220-221°.

Venne anche studiata l'azione del nitrito di amile sul benzilidendifenilsemicarbazone *in assenza di solvente*. A tale scopo la miscela di gr. 2 di semicarbazone e gr. 5 di nitrito di amile venne riscaldata a fuoco nudo all'ebullizione a ricadere per quattro ore di seguito, durante le quali si notò un abbondante sviluppo di vapori rutilanti; per raffreddamento il liquido si rapprese in una massa cristallina che, stemperata con alcool, filtrata e lavata alla pompa con nuovo alcool ed asciugata all'aria, pesava gr. 0,8 e fondeva dopo una cristallizzazione dall'alcool bollente a 221-222°. Pertanto anche l'azione diretta del nitrito di amile sul semicarbazone costituisce un buon metodo di preparazione del trifenil 1.2.4-triazolone.

II. Ossidazione dell'o-nitrobenziliden-2.4-difenil-semicarbazone.

(In collaborazione con *Salanitro Pietro*).

1.4-Difenil-3-(o)nitrofenil-1.2.4-triazolone :

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N\!-\!-\!-\!N \\ OC \quad\quad C.C_6H_4.NO_2 \\ N.C_6H_5 \end{array}$$

Per trasformare completamente l'o-nitrobenziliden-difenilsemicarbazone nel corrispondente triazolone è necessario impiegare un grande eccesso di nitrito di amile e riscaldare la miscela senza solvente per parecchie ore sino all'ebullizione. Per due grammi di semicarbazone occorrono 15 gr. di nitrito di amile, *preparato di fresco*, e sette ore di riscaldamento a ricadere su rete metallica con refrigerante ascendente munito di tubo a cloruro di calcio; il semicarbazone passa lentamente in soluzione, mentre vapori rutilanti si svolgono abbondantemente dal liquido colorato in rosso-bruno. Dopo raffreddamento si separa lentamente una sostanza gialla, cristallina e pesante, che viene filtrata alla pompa e lavata con etere. Si distilla poi il filtrato a pressione ridotta, si aggiunge al residuo oleoso un po' di etere, si rimescola con una spatolina, si versa il tutto in un piccolo becher e si abbandona all'evaporazione spontanea. Si ottiene così un residuo cristallino pesante misto a materia oleosa; si aspira il tutto alla pompa e si lava sul filtro con etere la sostanza cristallina che è identica a quella che si separa spontaneamente dal liquido originario della reazione. Si riuniscono le due porzioni, si sciolgono in alcool bollente, si aggiunge un po' di polvere decolorante, si riscalda a ricadere per tre ore, si filtra e si concentra il filtrato; per raffreddamento si separa in laminette il prodotto di ossidazione, che viene ricristallizzato dall'alcool fino a punto di fusione costante.

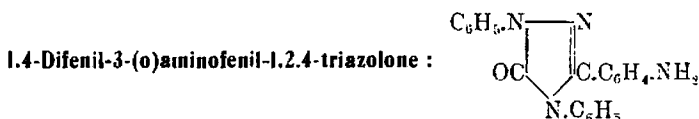
L'analisi diede numeri concordanti :

trov. %: N 15,7 ;

per $C_{20}H_{14}O_3N_4$ calc. : 15,6.

Il difenil-(o)-nitrofenil-triazolone fonde a 135-137° con leggerissimo sviluppo di gas; esso è poco solubile nell'alcool, si scioglie invece bene anche a freddo nel benzolo e meglio ancora nel cloroformio e nell'acetone; è invece insolubile tanto a freddo quanto a caldo nell'etere di petrolio (30-50°); è quasi insolubile a freddo nell'etere solforico, pochissimo solubile a caldo. Dai miscugli acetone + etere solforico, alcool +

etere solforico, acetone + etere di petrolio si separa in cristalli laminari lucenti dopo la completa evaporazione del solvente, dal miscuglio cloroformio + etere di petrolio si separa lungo le pareti della provetta in cristalli minutissimi, man mano che si evapora il solvente; dal miscuglio di benzolo + etere di petrolio si separa sotto forma di polvere cristallina strofinando con bacchetta le pareti della provetta. I saggi suindicati dimostrano che il solvente più adatto per la purificazione del triazolone è l'alcool bollente, da cui esso si separa rapidamente in laminette gialle splendenti.

1.4-Difenil-3-(o)aminofenil-1.2.4-triazolone : $C_6H_5.N$—N / OC $C.C_6H_4.NH_2$ / $N.C_6H_5$

A differenza del suo isomero della serie para (vedi pag. 829) il difenil-o-nitrofenil-triazolone reagisce in modo normale con l'idrogeno nascente, si trasforma cioè nel corrispondente aminoderivato. Si sciolgono a b. m. gr. 2 di o-nitrotriazolone in 50 cc. di acido acetico glaciale ed alla soluzione si aggiungono a piccole porzioni gr. 5 di polvere di zinco, continuando a riscaldare la massa a b. m.; il liquido giallo rossastro si colora sul principio in bruno intenso e contemporaneamente si separa una sostanza biancastra, che in seguito lentamente si ridiscioglie. Dopo due ore di riscaldamento il liquido si decolora completamente ed allora si filtra alla pompa e si versa in molta acqua il filtrato; si separa così sotto forma di grumi di color bianco sporco il prodotto di riduzione che viene filtrato alla pompa, lavato con acqua e trattato poi con polvere decolorante in soluzione alcoolica bollente, da cui cristallizza, previa concentrazione, in aghi bianchi sottilissimi setacei e riuniti a ciuffi. Raggiunto dopo tre cristallizzazioni dall'alcool bollente il punto di fusione costante, la sostanza venne sottoposta all'analisi che diede numeri concordanti con quelli richiesti dalla formula di un difenil-aminofenil-triazolone :

		C	H	N
	trov. °/₀ :	72,7, 72,8 [3] ;	5,2, 5,0 ;	17,0 ;
per $C_{20}H_{16}ON_4$	calc. :	73,1 ;	4,9 ;	17,1.

L'amino-derivato fonde con leggerissimo sviluppo di gas a 192,5-193°,5; esso è nell'alcool discretamente solubile a freddo, più solubile

[3] La prima combustione fu eseguita in navicella di platino, la seconda in navicella di rame.

a caldo; si scioglie facilmente anche a freddo nel benzolo, nell'etere solforico, nell'acetone, nel cloroformio e nell'acido acetico glaciale; nell'etere di petrolio (50-60°) è insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo; nell'acqua è insolubile tanto a freddo quanto a caldo.

Insieme all'amino-triazolone si genera in quantità piccolissima un prodotto secondario molto meno solubile in alcool bollente, da cui si separa in minutissimi cristalli che fondono a 244-247°; riscaldati su lamina di platino essi lasciano un residuo bianco non volatile.

III. Ossidazione del m-nitrobenziliden-2.4-difenil-semicarbazone.

(In collaborazione con *Torrisi Domenico*).

1-4-Difenil-3-(m)nitrofenil-1.2.4-triazolone.

Essendo il m-nitrobenziliden-semicarbazone quasi insolubile, anche a caldo, nel benzolo, si tentò l'ossidazione in soluzione di toluolo bollente, in cui il semicarbazone si scioglie abbastanza bene; inoltre il punto di ebullizione più elevato del detto solvente poteva riuscire favorevole alla reazione. Se si riscalda a fuoco nudo all'ebullizione la soluzione toluica del semicarbazone (gr. 2) in presenza di nitrito di amile (gr. 5), si nota, è vero, uno sviluppo di vapori rutilanti, ma anche se si prolunga il riscaldamento per quattro ore, il semicarbazone rimane in massima parte inalterato ed in parte cristallizza per raffreddamento della soluzione, in parte viene ricuperato dalle acque madri per completa distillazione del solvente a pressione ridotta. Se poi si riscalda la massa per otto ore consecutive, si separa dalla soluzione toluica per raffreddamento un prodotto cristallino, che dall'alcool bollente cristallizza in aghetti gialli setacei e che costituisce un miscuglio, perchè fonde irregolarmente fra 175 e 184°.

Buoni risultati si ottengono invece, quando si opera senza solvente con un grande eccesso di ossidante. Si riscalda su rete metallica con cuscinetto di amianto fino all'ebullizione la miscela di gr. 2 di m-nitrobenziliden-difenilsemicarbazone e gr. 30 di nitrito di amile per otto ore consecutive in palloncino munito di refrigerante ascendente. Per raffreddamento si separa abbondantemente una sostanza gialla cristallina, che dopo parecchie ore di riposo viene filtrata alla pompa, stemperata in mortaio con alcool, filtrata nuovamente, lavata sul filtro con nuovo alcool e cristallizzata dall'alcool bollente. Dopo tre cristallizzazioni si

raggiunse il punto di fusione costante e si eseguì l'analisi, che diede numeri concordanti:

trov. %: N 15,6;

per $C_{20}H_{14}O_3N_4$ calc. : 15,6.

Il difenil-(m)nitrofenil-triazolone cristallizza dall'alcool in minutissime laminette gialle lucenti che fondono a 198 200°; poichè questo punto di fusione si avvicina a quello del materiale di partenza (206°) si credette opportuno determinare il punto di fusione della miscela di semicarbazone e triazolone; essa fuse fra 177 e 181°, il che conferma la diversità dei due prodotti.

Il difenil-(m)nitrofeniltriazolone mostra coi solventi lo stesso comportamento del semicarbazone, da cui deriva; soltanto esso è un po' più solubile nell'alcool bollente. Il rendimento ammonta in media al 50 % del semicarbazone impiegato.

Il nitrito di amile originario, da cui si era separato il triazolone grezzo, distillato quasi a secco a pressione ridotta, lasciò un residuo cristallino, ma in quantità trascurabile.

IV. Ossidazione del p-nitrobenziliden-2.4-difenil-semicarbazone.

(In collaborazione con *Vasta Mario*).

1.4-Difenil-3-(p)nitrofenil-1.2.4-triazolone.

In un palloncino da 50 cc. munito di refrigerante ascendente si riscalda su rete metallica all'ebullizione per otto ore consecutive la miscela di gr. 2 di p-nitrobenziliden-difenilsemicarbazone e gr. 20 di nitrito di amile; la reazione si manifesta subito con abbondante sviluppo di vapori nitrosi ed il semicarbazone passa lentamente in soluzione. Dopo il raffreddamento il triazolone incomincia a separarsi a poco a poco in forma di mammelloni di color giallo, che aderiscono fortemente alle pareti del palloncino e che l'indomani vengono staccati mediante un filo di rame ricurvo, filtrati alla pompa e lavati con alcool. Il nuovo composto cristallizza dall'alcool bollente in sottili aghi gialli lucenti; per la sua purificazione si presta però meglio il miscuglio di alcool e benzolo. Il triazolone fonde a 193-194° e questo punto di fusione rimane costante dopo una seconda cristallizzazione.

Trov. %: N 15,6;

per $C_{20}H_{14}O_3N_4$ calc. : 15,6.

Il rendimento ammonta anche in questo caso al 50 % della quantità di semicarbazone sottoposta all'ossidazione.

La miscela in parti eguali di triazolone e di p-nitrobenziliden-difenil-semicarbazone (p. di f. 199-201°) fonde fra 171 e 175°; ciò mette fuori dubbio la diversità dei due prodotti, che venne confermata per via chimica mediante lo studio del loro comportamento coi riducenti. Riscaldato per alcune ore a b. m. con polvere di zinco in soluzione di acido acetico glaciale, il semicarbazone fornisce una materia resinosa, da cui non fu possibile isolare prodotti cristallini; nelle stesse condizioni di esperienza dal difenil-p-nitrofenil-triazolone si ottiene invece con buon rendimento un composto ben cristallizzato che ha un punto di fusione elevato e che non è un amino-feniltriazolone.

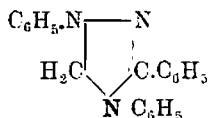
Per preparare questo prodotto di riduzione si sciolgono a b. m. gr. 2 di triazolone in 100 cc. di acido acetico glaciale ed alla soluzione colorata in giallo si aggiungono a piccole porzioni gr. 10 di polvere di zinco continuando a riscaldare a b. m. ed agitando spesso la massa; sul principio si separa una sostanza fioccosa giallognola che in seguito lentamente si ridiscioglie. Dopo circa quattro ore di riscaldamento la soluzione acetica, perfettamente limpida ed incolora, viene, ancora calda, filtrata alla pompa; dal filtrato si separa per raffreddamento acetato di zinco, che viene eliminato mediante una nuova filtrazione alla pompa; indi si distilla il filtrato a pressione ridotta fino ad incipiente separazione di sostanza cristallina e si versa il residuo dopo raffreddamento in molta acqua; si separano subito fiocchi leggieri quasi bianchi in seno al liquido lattiginoso, che dopo parecchie ore diviene perfettamente limpido; allora si filtra la sostanza alla pompa e si lava con acqua; il rendimento ammonta in media all'85 % della quantità di triazolone impiegata. Dal liquido acido filtrato nulla si separa per aggiunta di ammoniaca.

Il prodotto di riduzione è quasi insolubile a freddo nell'acqua; pochissimo solubile a caldo; nell'alcool e nel benzolo è solubile a freddo, solubilissimo a caldo; nell'etere si scioglie poco a freddo, un po' più a caldo; è invece solubilissimo, anche a freddo, nell'acetone e nel cloroformio; per purificarlo lo si sospende in acqua ed alla massa riscaldata a b. m. si aggiunge a poco a poco alcool fino a completa soluzione; per raffreddamento si separano minuti cristalli aghiformi, che dopo una seconda cristallizzazione fondono a 235-238°.

In due determinazioni di azoto si ebbero risultati concordanti:

trov. %: N 14,16 e 14,28.

Questi numeri corrispondono a quelli richiesti da un trifenil-triazolo :

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N\text{——}N \\ H_2C\quad C.C_6H_5 \\ \quad N\ C_6H_5 \end{array}$$

per cui si calcola per cento :

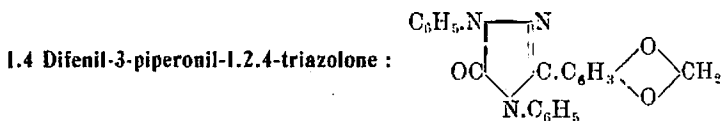
N 14,1 ;

ma questa formola di struttura merita conferma.

V. Ossidazione del piperonililiden-2.4-difenil-semicarbazone.

(In collaborazione con *Torrisi Domenico*).

1.4 Difenil-3-piperonil-1.2.4-triazolone :

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N\text{——}N \\ OC\quad C.C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2 \\ \quad N.C_6H_5 \end{array}$$

Anche il semicarbazone derivante dal piperonale offre una grande resistenza all'azione del nitrito di amile e si trasforma nel triazolone solo quando viene riscaldato all'ebullizione con un eccesso di ossidante; ma anche in queste condizioni la reazione procede molto lentamente. Per due grammi di piperoniliden-difenilsemicarbazone sono necessari gr. 15 di nitrito di amile ed il riscaldamento a ricadere deve durare non meno di dieci ore; dopo circa un'ora il semicarbazone passa completamente in soluzione ed il liquido assume una colorazione rosso-vinosa. Poichè per lungo riposo non si separò che una quantità trascurabile di sostanza che venne eliminata per decantazione, si sottopose il liquido alla distillazione a pressione ridotta in b. m. bollente. Il residuo oleoso denso colorato in rosso-bruno, si rapprese per raffreddamento in una massa cristallina che, essendo quasi insolubile in etere, venne stemperata con questo solvente allo scopo di liberarla dalla massima parte della materia resinosa; si ottenne così circa un grammo di sostanza cristallina giallognola che fu portata a punto di fusione costante con tre cristallizzazioni dall'alcool, indi analizzata :

trov. %: N 11,7 ;

per $C_{21}H_{15}O_3N_3$ calc. : 11,7.

Il difenil-piperonil triazolone cristallizza dall'alcool in mammelloncini di color bianco sporco, molto untuosi al tatto e fusibili a 169-170°; questo punto di fusione coincide esattamente con quello del prodotto di partenza e pertanto fu necessario fare il saggio della miscela, che fuse a 145-149°; ciò dimostra la diversa natura chimica dei due prodotti.

Il triazolone è pochissimo solubile a freddo nell'alcool, discretamente solubile a caldo; nell'etere è quasi insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo; nel benzolo, nel cloroformio e nell'acido acetico glaciale è discretamente solubile a freddo, molto solubile a caldo e si separa sotto forma di piccoli mammelloni, ma molto lentamente.

I saggi eseguiti per isolare eventuali prodotti secondari dell'ossidazione dall'etere di stemperamento del prodotto grezzo e dalle acque madri alcooliche della prima cristallizzazione diedero risultato negativo.

Catania. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Settembre 1928.

CIUSA R. e MEGA P. — Azione del bromo su alcuni idrazoni. (Nota II).

Nella prima Nota sullo stesso argomento è stato dimostrato che per azione del bromo in soluzione acetica sulla soluzione parimenti acetica dei fenilidrazoni delle aldeidi benzoica, o-,m-,p-nitrobenzoica e piperonalio si ottengono i corrispondenti tribromoderivati. Dal metil-fenilidrazone dell'aldeide benzoica si ottiene invece un monobromoderivato (1).

Per ciò che si riferisce alla posizione degli atomi di bromo nei tribromoderivati dell'aldeide benzoica o-,m-, e p-nitrobenzoica fu fatto osservare che per bromurazione dei p-,bromo-, ed o-p-bibromofenilidrazoni si ottenevano gli stessi tribromo-fenilidrazoni: due atomi di bromo entrano quindi in posizione 2-4 del gruppo fenilicoidrazinico. Per il terzo atomo di bromo si cercò di risolvere la questione coll'ossidazione. Dai tribromo derivati delle aldeidi p-, e m-nitrobenzoica si ottennero

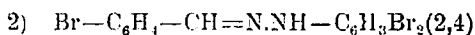
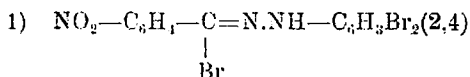
(1) *R. Ciusa* e *L. Vecchiotti*, questa Gazzetta, 46, 1, 240.

per ossidazione con permanganato in ambiente alcalino rispettivamente l'acido p-, e m-nitrobenzoico ([2]).

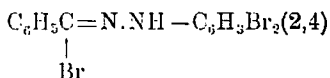
Ciò porta ad ammettere che in questi bromo-derivati il terzo atomo di bromo vada con ogni probabilità a sostituire l'atomo di idrogeno metinico.

Dal tribromo-derivato dell'idrazone della benzaldeide per ossidazione si ottenne invece acido p-bromobenzoico; perciò mentre fu assegnato al tribromo-derivato delle aldeidi nitrobenzoiche la costituzione I, fu assegnata, *pur facendo le debite riserve*, la costituzione II al tribromo-derivato del fenilidrazone dell'aldeide benzoica.

$$1)\quad NO_2-C_6H_4-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}=N.NH-C_6H_3Br_2(2,4)$$

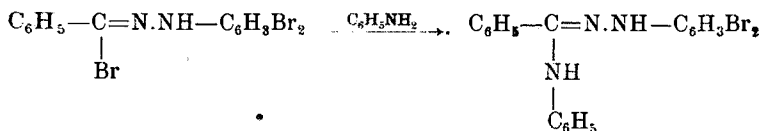
$$2)\quad Br-C_6H_4-CH=N.NH-C_6H_3Br_2(2,4)$$

Queste ricerche sono state in seguito riprese ed i risultati vengono pubblicati soltanto ora per un complesso di fatti e circostanze, non ultimo trasferimento a Bari di uno di noi.

Il fatto che il terzo atomo di bromo entrasse in posizione differente a seconda che il gruppo fenilico aldeidico era nitrato o no, non era del tutto convincente. Fu ripresa perciò in esame l'ossidazione del tribromo-derivato dell'aldeide benzoica anche dal punto di vista della quantità di acido p-bromo-benzoico che si ottiene. L'acido p-bromobenzoico si ottiene sempre: la quantità è però variabilissima, variando anche di poco le condizioni d'esperienza. Assieme coll'acido p-bromo-benzoico si ottengono sempre grandi quantità di acido benzoico che soltanto con estrema difficoltà si libera del prodotto bromurato. Ciò induce ad ammettere che anche al tribromo-derivato del fenilidrazone della benzaldeide si debba assegnare una struttura analoga alla I, col bromo in posizione ω e che l'acido p-bromobenzoico, che per ossidazione si ottiene sempre in quantità maggiore o minore, prenda origine da una bromurazione dell'acido benzoico avvenuta durante l'ossidazione dell'idrazone bromurato. La costituzione:

$$C_6H_5\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}=N.NH-C_6H_3Br_2(2,4)$$

da assegnarsi al tribromo-derivato fondente a 114° viene confermata dal fatto che per ebullizione con acetato sodico in soluzione acetica si eli-

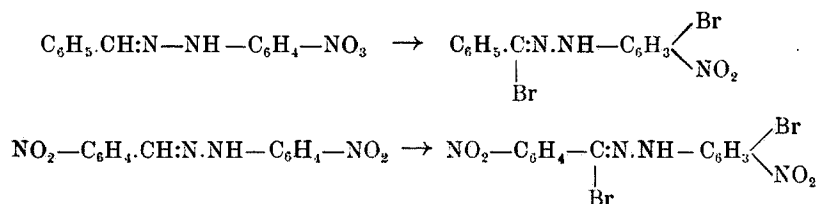
([2]) Il tribromo derivato dell'o-nitrobenzaldeide non fu studiato sotto quesso punto di vista.

mina quantitativamente un atomo di bromo, e che per azione dell'anilina si riesce a sostituire l'atomo di bromo col resto fenil-aminico.

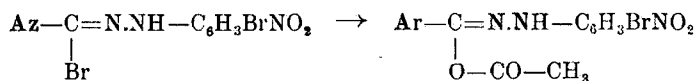
$$\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle Br}{C_6H_5-C}=N.NH-C_6H_3Br_2 \xrightarrow{C_6H_5NH_2} \underset{\displaystyle |\atop \displaystyle NH \atop \displaystyle | \atop \displaystyle C_6H_5}{C_6H_5-C}=N.NH-C_6H_3Br_2$$

Fu studiato anche l'azione del bromo sul fenilidrazone dell'aldeide anisica; anche in questo caso si ottiene un tribromo-fenilidrazone fondente a 135° con un atomo di bromo in posizione ω, atomo di bromo che reagisce quantitativamente coll'acetato sodico: evidentemente anche questo tribromo fenilidrazone deve essere considerato come il 2,4-bibromo fenilidrazone dell'aldeide ω-bromo-anisica.

Fu inoltre studiato l'azione del bromo sui p-nitro-fenilidrazoni delle aldeidi benzoica e m-nitro-benzoica. Operando nelle solite condizioni di esperienza entrano due atomi di bromo: uno in posizione ω ed il secondo nel gruppo fenilico-idrazinico in posizione orto:

$$C_6H_5.CH{:}N-NH-C_6H_4-NO_3 \rightarrow \underset{\displaystyle |\atop \displaystyle Br}{C_6H_5.C}{:}N.NH-C_6H_3\begin{cases} Br \\ NO_2 \end{cases}$$

$$NO_2-C_6H_4.CH{:}N.NH-C_6H_4-NO_2 \rightarrow NO_2-C_6H_4-\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle Br}{C}{:}N.NH-C_6H_3\begin{cases} Br \\ NO_2 \end{cases}$$

Che un atomo di bromo sia entrato in posizione ω, lo si dimostra facilmente per il fatto che un atomo di bromo reagisce quantitativamente con acetato sodico.

Per ciò che si riferisce al secondo atomo di bromo in un primo tempo si dimostra che esso occupa lo stesso posto nei due idrazoni. A questo scopo i due bibromo-idrazoni furono trasformati negli O-acetilderivati delle idrazidi corrispondenti (ebollizione con acetato sodico):

$$Az-\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle Br}{C}=N.NH-C_6H_3BrNO_2 \rightarrow Ar-\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle O-CO-CH_3}{C}=N.NH-C_6H_3BrNO_2$$

per idrolisi dei quali, in ambiente alcoolico con acido cloridrico si ebbe da entrambi il cloridrato della p-nitro-o-bromo-fenilidrazina. In tutte e

due i casi la base libera fonde a 143° e fornisce colla benzaldeide lo stesso p-nitro-o-bromo-fenilidrazone fondente a 166°.

Per stabilire poi veramente che si tratta di un bromo-nitrofenilidrazone col bromo in posizione *orto* abbiamo preparato la p-nitro-o-bromofenilidrazina partendo dalla p-nitroanilina e bromurandone il derivato benzoilico. È noto infatti che in tale maniera il bromo entra in posizione *orto* ([3]).

La p nitro-o-bromofenilidrazina così ottenuta fonde a 143° e fornisce coll'aldeide benzoica lo stesso p-nitro-o-bromo-fenilidrazone fondente a 166°.

Schematicamente le ricerche relative alla bromurazione dei due p-nitro-fenilidrazoni possono essere rappresentate come segue:

(*) Non analizzati.

([3]) Ber., 10, 1709.

Da queste ricerche, che saranno continuate, si può concludere che per bromurazione degli idrazoni aromatici un atomo di bromo entra sempre in posizione ω e gli altri atomi di bromo nel gruppo fenilico idrazinico. Evidentemente l'azione orientante va ricercata nell'atomo di azoto anilinico.

PARTE SPERIMENTALE.

Ossidazione del tribromofenilidrazone fondente a 114°.

Fu ripetuta l'ossidazione descritta nella prima Nota, variando la temperatura e la concentrazione del miscuglio della reazione ed isolando l'acido ottenuto per successiva filtrazione, acidificazione del miscuglio con soluzione di anidride solforosa, ed estrazione con etere. Il residuo della evaporazione dell'etere seccato nel vuoto viene riscaldato blandamente: sublima acido benzoico fondente a 121° e rimane un residuo nerastro dal quale si possono ottenere quantità maggiori o minori di acido p-bromobenzoico fondente a 250°. In tutti i casi l'acido benzoico sublimato è impuro per prodotti bromurati.

Titolazione del bromo alifatico. — Gr, 0,2000 di tribromo-derivato sciolti in 100 cm.^{3} di alcool si fanno bollire a ricadere pe 6 ore con gr. 1 di acetato sodico fuso, privo di alogeni. Dopo raffreddamento il il miscuglio della reazione si versa in acqua, si lava il pallone con acqua e dopo filtrazione si titola il bromo ione:

S = gr. 0,2000; Ag NO_3 $^N/_{10}$ consumati cm.^{3} 4,5 corrispondenti a gr. 0,03596 di Br.

trov. %: 1 atomo di Br 17,98.
per $C_{13}H_9N_2Br_3$ calc. : » » 18,47.

Reazione coll'anilina. — Gr. 5 di tribromo idrazone (1 mol.) si fanno bollire in soluzione alcoolica a ricadere con gr. 2,20 di anilina (2 mol.). Dopo 3 ore si elimina l'alcool in corrente di vapore d'acqua e l'olio che rimane nel pallone viene lavato a fondo con acqua bollente.

Si ha così una sostanza di aspetto pecioso che, dopo seccata, cristallizza dalla benzina sotto forma di minutissimi aghetti trasparenti leggermente colorati in rosa:

trov. %: Br 35,95; N 9,43.
per $C_{19}H_{15}N_3Br_2$ calc. : 36,50; 10,00.

Questo ω-fenilamino-benzal-2,4-bibromo-fenilidrazina fonde a 106° ed è solubile a caldo in alcool ed in benzina, un poco in acqua ([1]).

Azione del bromo sull'anisal fenilidrazone.

Il 2,4-bibromofenilidrazone dell'ω bromo-anisaldeide si ottiene aggiungendo a piccole porzioni per volta alla soluzione fredda di gr. 10 di anisal-fenilidrazone in acido acetico glaciale una soluzione parimenti acetica di gr. 21 di bromo (3 mol.); è bene raffreddare energicamente con acqua. Si ha quasi immediatamente un precipitato verde-scuro che, filtrato alla pompa e lavato abbondantemente con alcool, viene cristallizzato o dall'alcool o dalla ligroina. Si ottengono così aghetti incolori d'aspetto setaceo fondenti a 135°.

trov. %: N 6,21 ; Br 52,03.
per $C_{14}H_{11}ON_2Br_3$ calc. : 6,04 ; 51,83.

Che un atomo di bromo si trovi in posizione ω lo si dimostra per ebullizione in soluzione alcoolica con acetato sodico e successiva titolazione del bromuro sodico tormatosi.

Gr. 0,4783 di sostanza sciolta in 100 cm.³ di alcool si fanno bollire a ricadere con gr. 1 di acetato sodico anidro per 6 ore. Il miscuglio della reazione si versa in acqua, si lava accuratamente il pallone con acqua ed il bromoione si titola con nitrato d'argento.

S = gr. 0,4782 ; cm.³ di $AgNO^3$ $^n/_{10}$: 10.3.
trov. %: 1 atomo di Br 17,22.
per $C_{14}H_{11}ON_2Br_3$ calc. : » » 17,28.

([1]) L'alcool, dal quale viene cristallizzato, il bibromo-fenilidrazone grezzo, (quale si ottiene dopo bromurazione del benzal-fenilidrazone) concentrato a piccolo volume fino a leggero intorbidamento lascia separare col riposo minuti cristallini aghiformi che si possono purificare cristallizzandoli dall'alcool, o sciogliendoli in benzolo e precipitandoli con ligroina.

All'analisi questa sostanza dà numeri che portano alla formula $C_{19}H_{15}ON_3Br_3$:

trov. %: C 42,83 ; 42,01 ; 42,22 ; H 3,62 ; 3,88 ; 2,96.
N 7,85 ; Br 44,17 ; 43,42 ; 44,33.
per $C_{19}H_{15}ON_3Br_3$ calc. : 42,09 ; 2,95 ; 7,74 ; 44,28.

Questa sostanza fonde a 171° e si presenta sotto forma di aghetti sericei incolori solubili a caldo in benzolo, alcool ed acido acetico, poco solubile a freddo, pochissimo in ligroina, insolubile in acqua. Non fu ulteriormente studiato.

AZIONE DEL BROMO SUL P-NITROFENILIDRAZONE DELLA BENZALDEIDE.

Gr. 25 di idrazone si sospendono in 200 cm.[3] di acido acetico ed al miscuglio si aggiunge adagio adagio e raffreddando con acqua una soluzione di gr. 50 di bromo in 100 cm.[3] di acido acetico. L'idrazone si scioglie, e quasi subito precipita il bibromo-idrazone. Dopo 24 ore il precipitato si filtra alla pompa, si lava successivamente con acido acetico e con acqua e si cristallizza dall'acetone.

Si ottengono in questa maniera degli aghetti gialli poco solubili nei diversi solventi e fondenti a 171°. Colla potassa alcoolica si colorano in violetto.

trov. %: N 10,63; Br 40,14.
per $C_{13}H_9O_2N_3Br_2$ calc. : 10,52; 40,09.

Gr. 0,5258 di idrazone si fanno bollire a ricadere in 25 cm.[3] d'acido acetico glaciale e gr. 1 di acetato sodico fuso. Dopo due ore il miscuglio si versa in acqua ed il pallone si lava accuratamente con acqua. Precipita il derivato O-acetilico della p-nitro-o-bromo-fenil-benzoilidrazina. Si filtra e nel liquido filtrato quasi limpido si titola il bromuro sodico. Furono consumati 7 cm.[3] di $AgNO_3$ $^{n}/_{10}$:

trov. %: 1 atomo di Br 21,30.
per $C_{13}H_9O_2N_3Br_2$ calc. : » » 20,05.

p-nitro-o-bromo fenilidrazina

DAL P-NITRO O-BROMO-FENILIDRAZONE DELLA ω-BROMO-BENZALDEIDE.

Si prepara in un primo tempo il derivato O-acetilico della p-nitro-o-bromo-fenil-benzoilidrazina: a questo scopo, come per la determinazione precedente, si fanno bollire gr. 13 di idrazone fondente a 171° in 260 cm.[3] di acido acetico glaciale e gr. 13 di acetato sodico fuso. Dopo 2 ore si versa il miscuglio della reazione in acqua ed il derivato acetilico viene filtrato alla pompa e successivamente lavato con acqua e seccato. Si ottennero gr. 9 di una sostanza giallognola che non si riesce a cristallizzare in alcun modo.

Fu perciò idrolizzata senza alcuna purificazione.

Gr. 9 di prodotto sciolto in 90 cm.[3] di alcool etilico e cm.[3] 90 di acido cloridrico concentrato si fanno bollire a ricadere per due ore. Per raffreddamento si separa il cloridrato della nitro-bromo-idrazina di colore giallo paglierino che fu sciolto in acqua (dove in parte si idrolizza) e la base messa in libertà per aggiunta di acetato sodico.

L'idrazina filtrata e lavata alla pompa, viene cristallizzata dall'alcool acquoso:

trov. %: C 31,30; H 3,05; N 17,75; Br 34,29.

$C_6H_6O_2N_3Br$ calc. : 31,03; 2,58; 18,10; 34,48.

Questa p-nitro-o-bromo-fenilidrazina si presenta sotto forma di magnifici aghi setacei fondenti a 143° discretamente solubili nei diversi solventi. Riduce il Fehling ed il nitrato d'argento ammoniacale.

In soluzione alcoolico-acetica dà colla benzaldeide il corrispondente p-nitro-o-bromo-fenilidrazone sotto forma di aghetti giallo-scuri fondenti a 166°. Cristallizza dall'alcool:

trov. %: N 13,17.

per $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$ calc. : 13,12.

Bromurazione del p-nitro-fenilidrazone della m-nitro-benzaldeide.

Gr. 10 di idrazone si sospendono in 500 cm.^{3} di acido acetico glaciale ed al miscuglio, raffreddando con acqua, si aggiungono lentamente 6 cm.^{3} di bromo sciolto parimenti in acido acetico.

Dopo 24 ore il precipitato prodottosi si filtra e si cristallizza dall'acido acetico. Si ottengono aghetti di color giallo-canarino fondenti a a 212-213° poco solubili nei diversi solventi. Colla potassa alcoolica si colorano in violetto:

trov. %: N 12,65; Br 36,11.

per $C_{13}H_7O_4N_4Br_2$ calc. : 12,61; 36,03.

Il bromo in posizione ω si può titolare al solito modo. Gr. 0,5402 di sostanza consumarono cm.^{3} 11,5 di $AgNO_3$ $^{n}/_{10}$:

trov. %: 1 atomo di Br 17,03.

per $C_{13}H_7O_4N_4Br_2$ calc. : » » 18,01.

p-nitro-o-bromo-fenilidrazina

dal p-nitro-o-bromo fenilidrazone dell'aldeide ω-bromo m nitro-benzoica.

Il procedimento è identico a quello col quale la p-nitro-o-bromo-fenilidrazina si ottiene dal bromo-nitro-fenilidrazone della benzaldeide.

La p-nitro-o-bromo fenilidrazina ottenuta fonde a 143°, e fornisce colla benzaldeide lo stesso idrazone fondente a 166°.

p-nitro o-bromo-fenilidrazina

DALLA P-NITRO-ANILINA.

1) *Derivato benzoilico della p-nitroanilina.* — Si ottiene scaldando in bagno d'olio a 150° un miscuglio di p-nitroanilina (gr. 7) e cloruro di benzoile (gr. 7,5) fino a che cessa completamente lo sviluppo di acido cloridrico. Il miscuglio della reazione si scioglie in acetone e si precipita con acqua calda. Aghi bianchi fondenti a 199°. Rendimento in sostanza pura gr. 10,5.

2) *Derivato benzoilico della p-nitro-o-bromo-anilina* ([5]). — Grammi 8 di nitroanilide e cm.^{3} 1,7 di bromo furono scaldati in tubo chiuso a 150° per 6 ore. Il miscuglio della reazione viene prima sciolto in acido acetico glaciale. La soluzione acetica viene precipitata con acqua ed il precipitato cristallizzato dall'alcool. Aghetti bianchi fondenti a 162°.

3) *P-nitro-o-bromoanilina.* — Il derivato benzoilico (gr. 2,5) si scioglie in alcool, si aggiunge alla soluzione gr. 0,5 di idrato potassico ed il miscuglio si fa bollire a ricadere per un'ora. Si distilla quindi la maggior parte dell'alcool e si aggiunge acqua bollente: per raffreddamento cristallizza la p-nitro-o-bromoanilina sotto forma di aghetti di un bel giallo-canarino fondenti a 104,5°.

4) *Diazotazione e riduzione.* — Gr. 1 di nitro-bromoanilina si trattano con cm.^{3} 5 di acido cloridrico concentrato. Il miscuglio raffreddato con ghiaccio viene diazotato con gr. 0,31 di nitrito sodico sciolto in cm.^{3} 1 di acqua. Il liquido viene abbandonato a sè senza raffreddamento fino a che la massima parte del cloridrato della base passa in soluzione. Se occorre si filtra, si raffredda energicamente e si aggiungono quindi goccia a goccia ed agitando gr. 2,08 di cloruro stannoso sciolto nello stesso peso di acido cloridrico concentrato. La temperatura non deve sorpassare zero gradi.

Il derivato cloro stannico dell'idrazina così ottenuto viene filtrato e lavato con acqua fredda e sciolto successivamente in acqua bollente. La soluzione ottenuta, filtrata se occorre, viene, ancora calda, salata con acetato sodico ([6]): precipita così immediatamente l'idrazina che cristallizzata dall'alcool a 50 % fonde a 143°.

	trov. % :	N 17,83 ;	Br 35,40.
per $C_6H_6O_2N_3Br$	calc. :	18,10 ;	34,48.

([5]) Ber., 10, 1709. ([6]) Generalmente, per ottenere le idrazine a questo punto si elimina lo stagno con idrogeno solforato. In diverse occasioni ho potuto constatare che si può con maggior facilità raggiungere lo scopo colla semplice aggiunta di acetato sodico alla soluzione calda del composto clorostannico. Quasi sempre la base si separa cristallizzata e sufficientemente pura. R. Ciusa.

Sciolta in acido acetico diluito fornisce a contatto dell'aldeide benzoica l'idrazone fondente a 166°.

Il rendimento è assai buono e ci riserviamo di studiare ulteriormente questa idrazina.

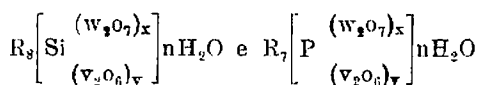
Durante il tempo intercorso tra la pubblicazione della prima Nota (1916) e questa seconda Nota, molti ricercatori si sono occupati dello stesso argomento [7], alcuni confermando i risultati delle ricerche precedenti di uno di noi (Ciusa, l. c.) ed altri in accordo con quelli che formano oggetto di questa Nota.

Bari. — Istituto Chimico della R. Università.

CANNERI G. — Eterotrisali. - (Nota V). Sulla esistenza di eterotriborati e il loro isomorfismo con le altre eterotriserie.

Dopo aver dato in alcuni miei precedenti lavori una interpretazione che mi sembra assai soddisfacente della costituzione chimica degli eteropoliacidi contenenti tre o più di tre radicali acidi e chiarite le relazioni di isomorfismo tra le differenti eterotriserie, rimaneva da considerare se, data la stretta analogia di costituzione e di forma cristallina e l'isomorfismo sicuramente accertato fra alcuni borovolframati, silicovolframati e fosfovolframati esistessero borovolframovanadati analoghi ai silico e fosfotrisali e, in caso affermativo, quali fossero le relazioni tra questi e quelli.

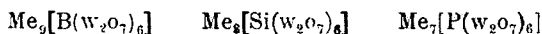
Se si considera lo schema costitutivo che si attribuisce in generale alle eterotriserie:

$$R_8\left[Si\begin{matrix}(W_2O_7)_x\\ \\(V_2O_6)_y\end{matrix}\right]nH_2O \quad e \quad R_7\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_x\\ \\(V_2O_6)_y\end{matrix}\right]nH_2O$$

$$\text{dove } x + y = 6.$$

La sostituzione di un atomo di Si o di P con uno di Boro non verrebbe a modificare sostanzialmente la struttura del radicale com-

[7] *J. E. Humphries, E. Bloom* and *R. Evans*, J. Chem. Soc., **123**, 1766 (1923); *F. D. Chattaway* and *A. J. Walker*, J. Chem. Soc., **127**, 975, 1687 (1925); *M. Vanghelovitch*, Bull. Soc. Chim. de Roumanie, 7 (1926); Id. id., **9** (1928).

plesso; come la variazione tenue nella basicità dell'anione dovuta a tale sostituzione nelle eterodiserie non modifica sensibilmente l'edificio cristallino, così è presumibile che l'assetto cristallino, che è poi la ragione dell'isomorfismo, debba sussistere nel caso delle triserie sia che lo si voglia attribuire, alla maniera di Klein, alla preponderanza della massa degli atomi presenti sopra il carattere individuale dell'atomo centrale, oppure, come è preferibile, con una interpretazione più moderna e cioè alla vicinanza dei valori dei diametri ionici degli elementi B, Si, P, valori introdotti per la prima volta da Zambonini ([1]) per spiegare certi casi di isomorfismo nei quali, elementi di valenza differente si sostituiscono atomo ad atomo. In base a questo concetto lo stesso Zambonini in collaborazione con Caglioti ([2]) dà una spiegazione esauriente dell'isomorfismo fra le diserie limiti:

$$Me_9[B(w_2o_7)_6] \qquad Me_8[Si(w_2o_7)_6] \qquad Me_7[P(w_2o_7)_6]$$

Infatti V. M. Goldschmidt ha stabilito che Si tetravalente e P pentavalente hanno diametro ionico vicinissimo e in ciò starebbe la ragione del fatto che la sostituzione di un atomo dell'uno con un atomo dell'altro non produca variazioni considerevoli nell'assetto cristallino. Ora sebbene non si conoscano determinazioni precise per il diametro ionico del $B^{\cdots}$ è presumibile, date le relazioni cristallografiche che legano queste eterodiserie, che esso sia relativamente vicino a quello del Si e anche del P sì da sostituirsi come elemento centrale nell'anione complesso a questi senza che alterazioni profonde modifichino l'edificio cristallino.

Le stesse considerazioni valgano evidentemente per le eterotriserie dove B, Si, P, esercitano la medesima funzione di atomo coordinante ed i gruppi bivalenti anzichè essere tutti eguali sono differenti ma vicendevolmente sostituibili.

In base a queste considerazioni ho cercato di preparare i Borovolframovanadati analoghi ai Silico e Fosfovolframovanadati anche per un utile confronto, nel caso affermativo, di questi con quelli sia dal punto di vista chimico, sia da quello cristallografico.

A questo scopo ho adoperato il metodo di preparazione che mi ha servito finora per la sintesi di eterotrisali ed ho cercato di provocare la condensazione dei gruppi w_2o_7 e v_2o_6 facendo agire a più riprese e

([1]) **Rend. Accad. Lincei, 31, 1° Semestre, p. 295 (1912).** ([2]) **Memoria stampata sugli Atti della R. Accad. di Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli, 1927.**

a caldo un forte eccesso di acido borico nel miscuglio del volframato e vanadato alcalino ed allontanando via via per filtrazione i prodotti che si separano per raffreddamento costituiti da poliborati alcalini e da acido borico in eccesso.

La condensazione del volframato, per opera dell'acido borico, è ormai dimostrata dalla formazione dei classici Borotungstati. Dalla variazione del colore delle soluzioni dei miscugli volframato e vanadato sovrasaturate con acido borico si dovrebbe ritenere che analoga azione polimerizzante l'acido borico eserciti sopra i vanadati. Infatti tali soluzioni presentano il colore rosso-rubino caratteristico degli ioni corrispondenti all'acido esavanadico e che entrano a costituire gli eteropolicomposti.

Le esperienze preliminari furono eseguite adoperando l'acido borico in scaglie che viene introdotto nel commercio per uso farmaceutico. Lasciando cristallizzare per evaporazione all'aria queste soluzioni, opportunamente condensate con tale qualità di acido borico, si separano dapprima piccole quantità di poliborato alcalino e quindi si ottengono cristalli rosso-aranciati di volframovanadati che sono molto meno solubili degli eterotrisali ed infine nel liquido rosso-bruno sciropposo cristallizzano grossi cristalli quadratici ed ottaedrici di colore bruno che hanno le medesime caratteristiche cristallografiche sia dei silicotrisali di Friedheim come del fosfo ed arsenotrisali da me studiati.

La quantità dei cristalli che nelle diverse preparazioni io ottenni, mi apparve però sempre sproporzionata alle masse adoperate e mi sorse fin dal primo momento il dubbio che la formazione di eterotrisali fosse da attribuirsi non tanto all'azione individuale coordinante del boro quanto alla presenza di impurezze contenute nell'acido borico.

Effettivamente, ripetendo le medesime esperienze con acido borico più volte ricristallizzato non ottenni in nessun caso i cristalli aventi nè la composizione nè l'abito cristallino degli eterotrisali.

Ho allora rivolta la mia attenzione a stabilire quali fossero le impurezze presenti nell'acido borico capaci di stabilizzare composti del genere, nei quali, come risulta dalle analisi riportate più avanti, entra anche l'elemento boro come vicariante del silicio e del fosforo.

Nelle acque madri di ricristallizzazione erano effettivamente contenute piccole quantità di fosfati e di silice il che spiega come questi elementi avessero provocato la coordinazione degli aggruppamenti nei quali si era stabilizzato anche l'eterotrisale contenente il B come elemento coordinante.

Tali elementi sono stati infatti ritrovati insieme al boro negli eterotrisali ottenuti.

Non è questo del resto il primo caso nel quale un elemento incapace di esercitare un determinato potere coordinante può stabilizzarsi sotto forma di cristalli misti in combinazioni nelle quali il potere coordinante necessario viene esplicato da un elemento omologo o che almeno abbia un diametro ionico molto vicino.

A questo riguardo può essere citato il caso degli eteropolititanati e zirconati, i molibdotitanati e i molibdozirconati, preparati da Péchard (3), i quali non si formerebbero se non adoperando sali di titanio o zirconio impuri per silicio.

Titanio e zirconio assolutamente esenti di questo elemento sarebbero incapaci di coordinare tali eteropolicomposti.

Non deve quindi meravigliare se il boro, che forma borovolframati, non sia capace da solo di coordinare eterotrisali. Forse le ragioni che impediscono a questo elemento di dar luogo ai boromolibdati, composti finora non conosciuti e che non pochi sperimentatori hanno cercato di preparare, sono le stesse per le quali non si formano, nelle usuali condizioni di preparazione, eterotriacidi.

In conclusione non esistono come individui chimici a sè i boroeterotrisali analoghi ai fosfo e silicotrisali.

L'elemento boro non è capace, almeno nelle condizioni sperimentali identiche, di coordinare contemporaneamente gruppi w_2o_7 e v_2o_6. In presenza di aggruppamenti analoghi dove la funzione coordinante viene esercitata da elementi di diametro ionico vicino, tali eteropolicomposti del boro vengono stabilizzati sotto forma di cristalli misti.

Nella seguente tabella vengono riportate le composizioni di alcuni prodotti cristallini che corrispondono ai cristalli misti risultanti dalla miscibilità reciproca delle diverse serie tra loro.

TABELLA.

Colori dei cristalli	WO_3	V_2O_5	SiO_2	P_2O_5	H_3BO_3	NH_3	H_2O
Rosso aranciato	65,9	14,34	1.42	—	0,65	5,38	13,2
» mattone	56,7	19,6	1,36	—	0,82	5,61	14,1
» rubino	53,3	22,3	1,55	—	0,75	6,1	14,31
» bruno	47,1	26,8	1,81	—	0,66	7,12	15,4
Bruno piceo.	42,06	31,4	1,42	—	0,88	7,4	16,1
Rosso arancio	63,4	15,82	—	1,62	0,41	5,5	1,9
» mattone	57.8	19,1	—	1,88	0,55	6,42	1,8
» rubino	52,9	22,8	—	1,91	0.64	6,63	1,2
» bruno	48,3	25,9	—	1,82	0.75	7,51	1,8
Bruno piceo.	40,20	32,02	—	1,08	0,61	8,81	1,9

(3) Compt. Rend., 117, 788 (1893).

Alcuni sono stati ottenuti adoperando acido borico in presenza di silicati, altri aggiungendo acido borico ed acido fosforico.

Per cui i primi corrispondono ai cristalli misti fra eterotrisilicati e eterotriborati, i secondi ai cristalli misti tra eterotrifosfati ed eterotriborati.

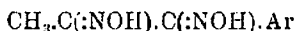
Quanto ai metodi di preparazione come per i metodi analitici impiegati rimando ai miei precedenti lavori sull'argomento.

Occorre solo aggiungere che particolare interesse analitico, anche per le difficoltà non lievi da superare, presenta la determinazione di piccole quantità di acido borico in questi sali. Tali difficoltà sono state felicemente superate mediante l'impiego del metodo introdotto da Copaux [1] per la determinazione, sufficientemente esatta, dell'acido borico nei borovolframati.

Firenze. — Laboratorio di Chimica inorganica della R. Università.

PONZIO G. e MILONE M. — Ricerche sulle diossime — Nota LI.

È noto che la formazione di soluzioni solide, e, conseguentemente, le anormalità che si osservano nella determinazione del peso molecolare di molti composti organici col metodo criometrico, sono dovute all'analogia della struttura molecolare fra soluto e solvente. Ci parve perciò opportuno di studiare sotto questo punto di vista i due *perossidi* i quali, come è stato riferito nella Nota L [1], contemporaneamente risultano dalla deidrogenazione della forma β delle gliossime

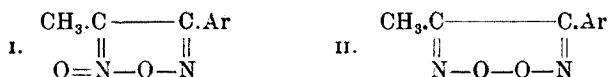
$$CH_3.C(:NOH).C(:NOH).Ar$$

e si differenziano nettamente fra di loro sia per le proprietà fisiche che che per le proprietà chimiche.

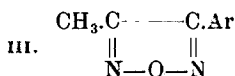
Avendo attribuito al *perossido fusibile a temperatura più elevata* (che è desossigenato dal pentacloruro di fosforo nel furazano $CH_3(C_2N_2O)Ar$, è isomerizzato dall'etilato sodico in un composto $(C_3H_3N_2O_2)Ar$ solubile

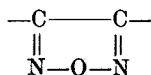
[1] Compt. Rend., 147, 973 (1908).

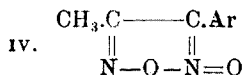
[1] Questa Gazzetta, 53, 329 (1928).

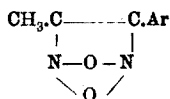
nelle basi, è trasformato dal calore nel *perossido* fusibile a temperatura più bassa), la formola di struttura I di *furossano* (ossido di furazano); ed al *perossido fusibile a temperatura più bassa* (il quale è stabile verso il pentacloruro di fosforo, verso l'etilato sodico e verso il calore) la struttura II di *vero perossido* a ciclo esaatomico:

```
     CH3.C ——— C.Ar               CH3.C ———————— C.Ar
I.      ||       ||          II.     ||             ||
     O=N—O—N                      N—O—O—N
```

si poteva prevedere che soltanto il furossano I dovesse formare col furazano III:

```
       CH3.C ——— C.Ar
III.      ||       ||
          N—O—N
```

soluzioni solide e ciò per la presenza nella molecola dei due composti del medesimo ciclo pentaatomico:

```
—C———C—
 ||     ||
 N—O—N
```

L'esperienza ha confermato le nostre previsioni, cosicchè riteniamo dimostrata la formola I per il *perossido fusibile a temperatura più elevata* [2]. D'altra parte, siccome il *perossido fusibile a temperatura più bassa* non forma soluzioni solide col furazano III, escludiamo che ad esso possa attribuirsi la struttura IV dell'altro furossano (ossido di furazano) teoricamente prevedibile:

```
      CH3.C ——— C.Ar
IV.      ||       ||
         N—O—N=O
```

[2] Per la stessa ragione rimane esclusa per detto composto la formola:

```
CH3.C ——— C.Ar
   |        |
   N—O—N
    \ O /
```

analoga a quella proposta da Green e Rowe [Journ. Chem. Soc. London, **103**, 897, 2023 (1913)] pei *perossidi* delle diossime degli o-chinoni, nella quale il ciclo C_2N_2O ha struttura differente dal ciclo C_2N_2O che esiste nella molecola dei furazani.

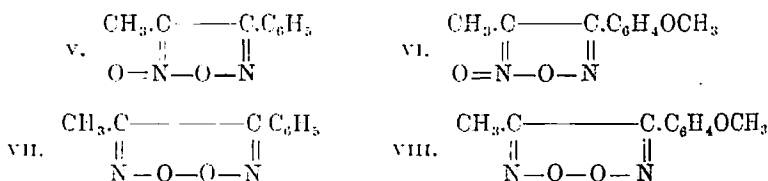
e, conseguentemente, riteniamo confermata la formola II nella quale non esiste ossigeno extranucleare.

Come comunicazione preliminare soggiungeremo che ricerche cristallografiche già quasi ultimate dimostrano anche una grande somiglianza nell'*habitus* cristallino fra i furossani I ed i furazani III; ma su questo argomento ci riserviamo di ritornare dopo aver completato lo studio dei calori di combustione, degli spettri di assorbimento, delle tensioni superficiali e delle viscosità molecolari dei due *perossidi* isomeri I e II.

Dai numeri più avanti riportati risulta:

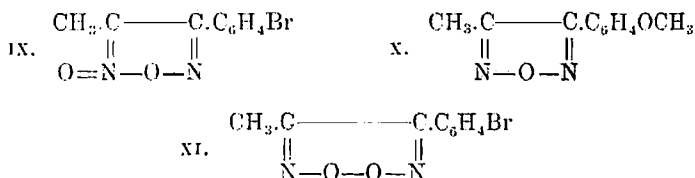
1) che il metilfenilfurossano V, il metil-p-metossi-fenil-furossano (metilanisilfurossano) VI, il metilfenilperossido VII ed il metil-p-metossi-fenilperossido (metilanisilperossido) VIII:

$$\text{V.}\quad \begin{array}{l} CH_3.C\text{———}C.C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad \| \\ O{=}N{-}O{-}N \end{array} \qquad\qquad \text{VI.}\quad \begin{array}{l} CH_3.C\text{———}C.C_6H_4OCH_3 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad \| \\ O{=}N{-}O{-}N \end{array}$$

$$\text{VII.}\quad \begin{array}{l} CH_3.C\text{————}C.C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad \| \\ \quad\; N{-}O{-}O{-}N \end{array} \qquad\qquad \text{VIII.}\quad \begin{array}{l} CH_3.C\text{————}C.C_6H_4OCH_3 \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad \| \\ \quad\; N{-}O{-}O{-}N \end{array}$$

hanno pesi molecolari normali in acido acetico, benzene, fenolo;

2) che il metilfenilfurossano V, il metil-p-bromo-fenil-furossano IX ed il metil-p-metossi-fenilfurossano VI:

$$\text{IX.}\quad \begin{array}{l} CH_3.C\text{———}C.C_6H_4Br \\ \quad\;\; \| \qquad\quad \| \\ O{=}N{-}O{-}N \end{array} \qquad\qquad \text{X.}\quad \begin{array}{l} CH_3.C\text{———}C.C_6H_4OCH_3 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad \| \\ \quad\;\; N{-}O{-}N \end{array}$$

$$\text{XI.}\quad \begin{array}{l} CH_3.C\text{————}C.C_6H_4Br \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad \| \\ \quad\; N{-}O{-}O{-}N \end{array}$$

hanno nel metil-p-metossi-fenilfurazano (metilanisilfurazano) X pesi molecolari superiori al teorico;

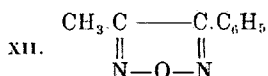
3) che il metilfenilperossido VII ed il metil-p-bromo-fenilperossido XI hanno nel metil-p-metossi-fenilfurazano X pesi molecolari normali [3];

[3] Il comportamento del metil-p-metossi-fenilperossido VIII è invece anormale; ma confrontato con quello del metil-p-metossi-fenilfurossano VI, non è in contrasto colle nostre conclusioni.

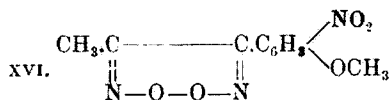
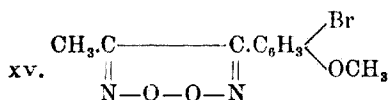
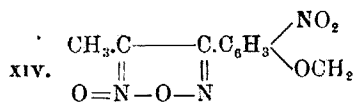
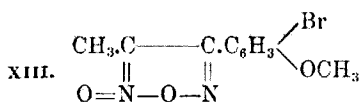
4) che il metil-p-metossi-fenilfurazano X ha nel metilfenilperossido VII e nel metil-p-metossi-fenilperossido VIII peso molecolare normale;

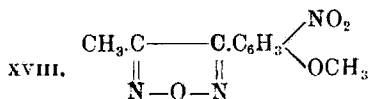
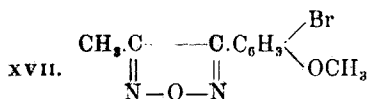
5) che il metil-p-metossi-fenilfurazano X ha nel metilfenilfurossano V e nel metil-p-metossi-fenilfurossano VI peso molecolare superiore al teorico.

Dopo aver determinate le costanti criometriche del metilfenilfurossano V, del metil-p-metossi-fenilfurossano VI, del metilfenilperossido VII, del metil-p-metossi-fenilperossido VIII e del metil-p-metossi-fenilfurazano X, non potendo servirci del metilfenilfurazano XII ([4]):

$$\text{XII.}\quad \begin{array}{ccc} CH_3.C & \text{——} & C.C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N & —O— & N \end{array}$$

perchè liquido congelabile a temperatura troppo bassa, abbiamo voluto completare le nostre ricerche occupandoci di alcuni derivati del metil-p-metossi-fenilfurossano e del metil p-metossi-fenilperossido ottenibili direttamente da questi ultimi per azione del bromo e dell'acido nitrico. Essi sono: il metil-p-metossi-bromo-fenil-furossano XIII, il metil-p-metossi-nitro fenilfurossano XIV, il metil-p metossi-bromo-fenilperossido XV ed il metil-p-metossi-nitro-fenilperossido XVI:

$$\text{XIII.}\quad \begin{array}{cccl} CH_3.C & \text{——} & C.C_6H_3 & \!\!\begin{array}{l} \diagup Br \\ \diagdown OCH_3 \end{array} \\ \| & & \| & \\ O{=}N & —O— & N & \end{array} \qquad \text{XIV.}\quad \begin{array}{cccl} CH_3.C & \text{——} & C.C_6H_3 & \!\!\begin{array}{l} \diagup NO_2 \\ \diagdown OCH_2 \end{array} \\ \| & & \| & \\ O{=}N & —O— & N & \end{array}$$

$$\text{XV.}\quad \begin{array}{cccl} CH_3.C & \text{———} & C.C_6H_3 & \!\!\begin{array}{l} \diagup Br \\ \diagdown OCH_3 \end{array} \\ \| & & \| & \\ N & —O—O— & N & \end{array} \qquad \text{XVI.}\quad \begin{array}{cccl} CH_3.C & \text{———} & C.C_6H_3 & \!\!\begin{array}{l} \diagup NO_2 \\ \diagdown OCH_3 \end{array} \\ \| & & \| & \\ N & —O—O— & N & \end{array}$$

e ne abbiamo studiato il comportamento verso il metil-p-metossi-bromo-fenilfurazano XVII e verso il metil-p-metossi-nitro-fenilfurazano XVIII:

$$\text{XVII.}\quad \begin{array}{cccl} CH_3.C & \text{——} & C.C_6H_3 & \!\!\begin{array}{l} \diagup Br \\ \diagdown OCH_3 \end{array} \\ \| & & \| & \\ N & —O— & N & \end{array} \qquad \text{XVIII.}\quad \begin{array}{cccl} CH_3.C & \text{——} & C.C_6H_3 & \!\!\begin{array}{l} \diagup NO_2 \\ \diagdown OCH_3 \end{array} \\ \| & & \| & \\ N & —O— & N & \end{array}$$

([4]) Nota XIX, questa Gazzetta, 54, 550 (1924).

i quali a loro volta risultano dal metil-p-metossifenilfurazano X per bromurazione e per nitrazione diretta ([5]).

Stabilite in precedenza le costanti criometriche di questi due furazani siamo arrivati alle seguenti conclusioni:

1) il metil-p-metossi-bromo-fenilfurossano XIII ed il metil-p-metossi-nitro-fenilfurossano XIV hanno nel metil-p-metossifenilfurazano X peso molecolare superiore al teorico;

2) il metil-p-metossi-bromo-fenilperossido XV ed il metil-p-metossi-nitro-fenilperossido XVI hanno nel metil-p-metossi-fenilfurazano X peso molecolare normale;

3) il metil-p-metossi-bromo fenilfurossano XIII ha nel metil-p-metossi-bromo-fenil-furazano XVII peso molecolare normale;

4) il metil-p-metossi-nitro-fenilfurossano XIV ha nel metil-p-metossi-nitro-fenilfurazano XVIII peso molecolare normale;

5) il metil-p-metossi-bromo-fenilperossido XV sciolto nel metil-p-metossi-bromo-fenilfurazano XVII non provoca alcun abbassamento nel punto di congelazione;

6) il metil-p-metossi-nitro-fenilperossido XVI sciolto nel metil-p-metossi-nitro-fenilfurazano XVIII non provoca alcun abbassamento nel punto di congelazione.

Questi fatti confermano che al metil-p-metossi-bromo-fenilfurossano, al metil-p-metossi-nitro-fenilfurossano, al metil-p-metossi-bromo-fenilperossido ed al metil p metossi-nitrofenilperossido spettano le formole XIII, XIV, XV e XVI, perchè soltanto i primi due formano col metil-p-metossi-fenilfurazano X soluzioni solide ed hanno quindi struttura molecolare analoga a quest'ultimo.

Per contro i bromo- ed i nitroderivati del metil-p-metossi-fenilfurossano e del metil-p-metossi-fenilperossido hanno verso il bromo- ed il nitroderivato del metil-p-metossi-fenilfurazano un comportamento contrario a quello che abbiamo osservato per tutti gli altri furossani e perossidi.

Le nostre esperienze furono eseguite con un depressimetro Eyckmann che permetteva di apprezzare $^{1}/_{200}$ di grado. Particolare cura si ebbe per la purificazione del metil-p-metossi-fenilfurazano X; questo, anzichè col metodo di Boeris ([6]), (desossigenazione del metil-p-metossi-fenilfurossano VI con acido cloridrico e stagno) fu preparato sciogliendo gr. 10 di furossano in 50 cc. di acido acetico glaciale e scaldandolo per 24 ore su bagno d'acqua bollente con una soluzione di gr. 20 di cloruro stannoso in 50 cc. di acido cloridrico concentrato. Diluendo quindi

([5]) La posizione che assumono l'alogeno ed il nitrogruppo nel radicale in tutti i suddetti composti non è conosciuta. ([6]) Questa Gazzetta, 23, II. 186 (1893).

con acqua abbiamo ottenuto un prodotto quasi incoloro, il quale fu ancora, dopo trattamento con etilato sodico, assoggettato alla distillazione in corrente di vapore, in modo da elevarne il punto di fusione a 65-66° costante.

Pesi molecolari nei comuni solventi.

1) ***Metilfenilfurossano*** **(V) p. f. 96° P. M. 176.**

a) in acido acetico:			*b*) in benzene:			*c*) in fenolo:		
c	Δ	P. M	*c*	Δ	P. M.	*c*	Δ	P. M.
2,336	0° 501	182	1,316	0° 374	179,2	0,713	2° 695	180,1
5,233	1° 729	180,5	3,977	0° 874	178,5	9,789	3° 965	179

2) ***Metil-p-metossi-fenilfurossano*** **(VI) p. f. 99° P. M. 206.**

c	Δ	P. M	*c*	Δ	P. M.	*c*	Δ	P. M.
1,051	0° 190	215	1,363	0° 332	209,2	2,694	0° 930	209,2
2,223	0° 405	213	2,659	0° 653	207,5	7,008	2° 465	206,6

3) ***Metilfenilperossido*** **(VII) p. f. 62° P. M. 176.**

c	Δ	P. M	*c*	Δ	P. M.	*c*	Δ	P. M.
2,342	0° 629	182,5	1,158	0° 321	180,1	4,345	1° 735	181,7
4,931	1° 092	179,5	1,731	0° 495	178,5	7,034	2° 850	178,6

4) ***Metil-p-metossi-fenilperossido*** **(VIII) p. f. 78-79° P. M. 206.**

c	Δ	P. M	*c*	Δ	P. M.	*c*	Δ	P. M.
2,071	0° 379	213	0,960	0° 235	208,5	2,884	0° 995	210,5
4,362	0° 808	210,5	2,668	0° 656	207,3	8,402	2° 930	207,3

Costanti criometriche.

1) ***Metil-p-metossi-fenilfurazano*** **(X) p. f. 65-66°.**

a) con naftalene:			*b*) con benzile:		
c	Δ	K	*c*	Δ	K
0,893	0° 620	86,8	0,995	0° 413	87,2
1,167	0° 785	86,3	1,563	0° 650	86,9
2.253	1° 515	85,7	2,730	1° 125	86,4
3,564	2° 370	85,4 **Media 86**	4,159	1° 695	85,8 **Media 86,6**

Media generale K = 86,3.

2) *Metilfenilfurossano* (V) p. f. 96°.

a) con naftalene:				*b*) con benzile:			
c	Δ	K		*c*	Δ	K	
1.805	1° 105	77,83		1,573	0° 580	77,62	
2,555	1° 540	77,15		3,653	1° 355	77,10	
4,729	2° 805	75,96		4,705	1° 710	76,40	
5,850	3° 455	75.33	**Media** 76,51	5,432	1° 965	76,00	**Media** 76,79.

Media generale K = 76,65.

3) *Metil-p-metossi-fenilfurossano* (VI) p. f. 99°

1,479	1° 140	98,9		1,222	0° 570	99.5	
2,567	1° 970	98,4		2,075	0° 975	98,7	
3,527	2° 685	97,5		2,935	1° 360	97,9	
5,072	3° 810	96,3	**Media** 97,72.	4,538	2° 044	96,8	**Media** 98,20.

Media generale K = 97,96.

4) *Metilfenilperossido* (VII) p. f. 62°.

1,584	0° 970	78.95		2,176	0° 820	78,99	
2,422	1° 520	78,73		3,029	1° 135	78,47	
3,198	1° 980	78,22		3,886	1° 470	77,93	
4,253	2° 595	78,05	**Media** 78,5	4,466	1° 640	77,51	**Media** 78,2.

Media generale K = 78,35.

5) *Metil-p-metossi-fenilperossido* (VIII) p. f. 78-79°.

0,925	0° 780	100,5		0.895	0° 425	100,3	
1.333	1° 035	99,8		1,565	0° 745	100,1	
2,271	1° 760	99,4		2.779	1° 320	99,7	
3,564	2° 760	99,1	**Media** 99,7	4.352	2° 055	99,3	**Media** 99,9.

Media generale K = 99,8.

6) *Metil-p-metossi-bromo-fenilfurazano* (XVII) p. f. 76° (7).

0,727	0° 660	117,3		0,925	0° 510	116,7	
2,015	1° 840	116,9		1,873	1° 035	116,1	
3,252	2° 960	116,5		3,152	1° 735	115,7	
3,997	3° 615	115,8	**Media** 116,62	4,033	2° 215	115,4	**Media** 115,8.

Media generale K = 116,2.

(7) *Boeris*, questa Gazzetta, **23**, II, 188 (1893) dà come punto di fusione per questo composto 73-74°.

7) ***Metil-p-metossi-nitro-fenilfurazano*** (XVIII) p. f. 96-97°.

c	Δ	K		c	Δ	K	
0,831	0° 840	129,1		0,905	0° 555	128,9	
1,752	1° 765	128,8		2,323	1° 420	128,5	
3,150	3° 155	128,3		3,127	1° 910	128,1	
4,001	4° 000	128	**Media** 128,5	4,238	2° 575	127,6	**Media** 128,3.

Media generale K = 128,4.

Pesi molecolari nel metil-p-metossifenilfurazano (X).

1) ***Metilfenilfurossano*** (V) p. f. 96° P. M. 176.

c	Δ	P. M.
0,723	0° 220	281
1,535	0° 465	284
2,381	0° 710	289
3.856	1° 130	293

2) ***Metil-p-bromo-furossano*** (IX) p. f. 108-109° P. M. 255.

c	Δ	P. M.
0,905	0° 265	301
1,432	0° 405	304
3,561	1° 005	307
4,312	1° 235	308,5.

3) ***Metil-p-metossi-fenilfurossano*** (VI) p. f. 99° P. M. 206.

0,835	0° 090	792
1,723	0° 185	796
2,516	0° 270	801
4,112	0° 440	807

4) ***Metil-p metossi-bromo-furossano*** (XIII) p. f. 109° P. M. 285.

1,153	0° 330	299
1,957	0° 555	303
2,364	0° 650	306
3,892	1° 085	308.

5) ***Metil-p-metossi-nitro-fenilfurossano*** (XIV) p. f. 88° P. M. 251.

0,956	0° 300	274
1,710	0° 530	277
2,543	0° 780	280
3,892	1° 175	285

6) ***Metilfenilperossido*** (V) p. f. 62° P. M. 176.

0,913	0° 380	205
1,816	0° 750	208
2,734	1° 140	210
4,221	1° 695	214

7) ***Metil-p-bromo-fenilperossido*** (XI) p. f. 88-89° P. M. 255.

0,963	0° 310	269
1,831	0° 580	272
2,267	0° 715	274
3,824	1° 180	278

8) ***Metil-p-metossi-fenilperossido*** (VIII) p. f. 78-79° P. M. 206.

0,898	0° 225	342
1,353	0° 340	345
2,681	0° 660	348
3,953	0° 970	350,5

9) ***Metil-p-metossi-bromo-fenilperossido*** **(XV)** p. f. 115-116° **P. M.** 285.

c	Δ	P. M.
0,973	0° 285	287
1,746	0° 515	290,5
2,521	0° 735	294
3,643	1° 055	297,5

10) ***Metil-p-metossi-nitro-fenilperossido*** **(XVI)** p. f. 112° **P. M.** 251.

c	Δ	P. M.
0,897	0° 295	258
1,354	0° 445	262
2,731	0° 880	266,5
3,954	1° 255	271.

PESO MOLECOLARE DEL METIL-P-METOSSI-FENILFURAZANO (X) P. F. 65-66° P. M. 190.

a) nel metilfenilfurossano (V).

c	Δ	P. M.
0,915	0° 270	261
1,418	0° 415	263
2,226	0° 645	266
3,958	1° 105	270,5

b) nel metil-p-metossi-fenilfurossano (VI).

c	Δ	P. M.
0,735	0° 105	711
1,233	0° 170	713
2,561	0° 350	716
3,890	0° 531	718,5

c) nel metilfenilperossido (VII).

c	Δ	P. M.
0,883	0° 315	205
1,415	0° 535	207
2,378	0° 885	210
4,269	1° 960	214

d) nel metil-p-metossi-fenilperossido (VIII)

c	Δ	P. M.
0,621	0° 275	226
1,282	0° 560	229
2,764	1° 200	232
4,153	1° 760	236

PESO MOLECOLARE DEL METIL-P-METOSSI-BROMO-FENILFUROSSANO (XIII) P. F. 109° P. M. 285.

nel metil-p-metossi-bromo-fenilfurossano (XVII).

c	Δ	P. M.
1,115	0° 430	289
1,985	0° 745	302
2.734	1° 040	305
3,656	1° 380	307

PESO MOLECOLARE DEL METIL-P-METOSSI-NITRO-FENILFUROSSANO (XIV) P. F. 88-89° P. M. 251.

nel metil-p-metossi-nitro-fenilfurazano (XVIII).

c	Δ	P. M.
0,985	0° 465	269
1,345	0° 630	272
2,631	1° 060	274,5
3,932	1° 630	278.

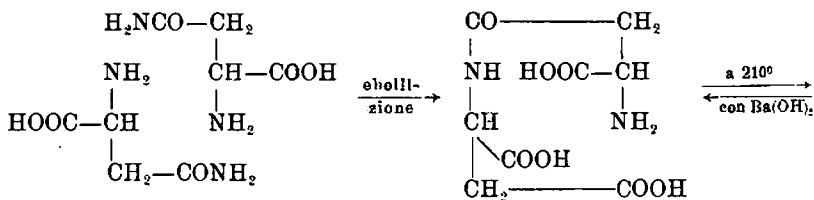
Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Giugno 1928.

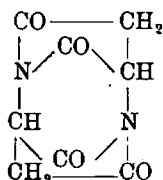
RAVENNA C. e NUCCORINI R. — Esperienze nella serie glutarica.

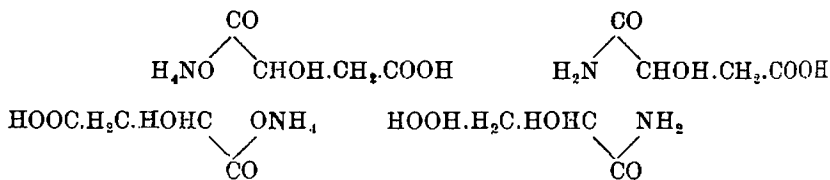
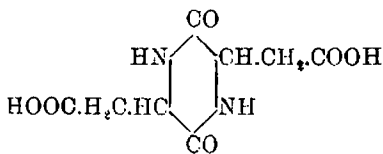
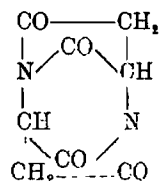
Le esperienze che qui descriviamo, sono state intraprese allo scopo di studiare se fosse possibile ottenere per sintesi polipeptidi dell'acido glutammico, seguendo procedimenti analoghi a quelli che condussero Ravenna alla sintesi del β-dipeptide dell'acido aspartico.

Dalle ricerche di Ravenna e Bosinelli (1) è infatti risultato che, per prolungata ebollizione dell'asparagina in soluzione acquosa al 5 %, essa si trasforma in larga misura (circa per metà) nel β-dipeptide dell'acido aspartico; il quale, alla sua volta, riscaldato alla temperatura di 210°, perde 3 molecole di acqua dando origine ad un corpo a cui, per il suo modo di formazione, venne assegnata la costituzione di un'anidride dell'acido 2.5-dichetopiperazin-3.6-diacetico. Questa anidride, per trattamento con acqua di barite a freddo, subisce un processo di parziale idrolisi per cui viene rigenerato il dipeptide dell'acido aspartico. Le trasformazioni anzidette sono rappresentate nel seguente schema:

(1) Questa Gazzetta, **49**, II, 303 (1919); **50**, I, 281 (1920); **51**, II, 281 (1921). Vedasi anche: Rend. Accad. Lincei, **28**, II, 113 e 137 (1919); **29**, I, 1 (1920); **30**, II, 424 (1921).

```
     H2NCO—CH2                                 CO————————CH2
              |                                |          |
     NH2     CH—COOH      ebolli-              NH  HOOC—CH        a 210°
     |        |           zione  →             |          |      ⇄
HOOC—CH      NH2                               CH         NH2   con Ba(OH)2
     |                                         | \COOH
     CH2—CONH2                                 CH2————————COOH
```

2 molecole di asparagina — dipeptide dell'acido aspartico

```
CO————CH2
| /CO\  |
N/    \CH
|       |
CH      N
|\ CO / |
CH2————CO
```

anidride dell'acido 2.5-dichetopiperazin-3.6-diacetico
(dipeptide triciclico dell'acido aspartico)

Ravenna e Bosinelli stabilirono inoltre che il sopra scritto dipeptide triciclico è identico ad un corpo di costituzione fino ad allora ignoto, di cui era fatto cenno nella vecchia letteratura chimica col nome d'immide fumarica e che era stato ottenuto da Dessaignes [2] per riscaldamento del malato acido di ammonio. Conoscendo ora la struttura dell'anidride, la sua formazione dal malato acido di ammonio appare perfettamente chiarita, supponendo che, in un primo tempo, si formi l'ammide dell'acido malico e, come prodotto intermedio, l'acido 2.5-dichetopiperazin-3.6-diacetico:

2 mol. di malato acido di ammonio — 2 mol. di ammide malica

Acido 2.5-dichetopiperazin-3.6-diacetico — Anidride dell'acido 2.5-dichetopiperazin-3.6-diacetico

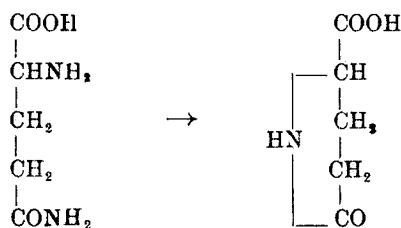
[2] *Beilstein*, 3ª ed. I, 1389.

E poichè, come fu detto, la menzionata di anidride si trasforma, con tutta facilità, nel β-dipeptide dell'acido aspartico, risulta anche come si possa giungere indirettamente a tale dipeptide partendo dal sale ammonico dell'acido malico.

Appariva perciò interessante vedere, innanzi tutto, se la condensazione delle ammidi in polipeptidi potesse estendersi ad altre ammidi differenti dall'asparagina; ed era naturale che, a questo scopo, rivolgessimo la nostra attenzione alla glutammina, l'omologo superiore della asparagina e la sola ammide che, coll'asparagina, è diffusa nel regno vegetale. In secondo luogo, per analogia col processo di sintesi del dipeptide dell'acido aspartico dal sale ammonico dell'acido malico, abbiamo sperimentato il sale ammonico dell'acido α-ossiglutarico.

Diciamo subito che i risultati delle esperienze coi corpi della serie glutarica non hanno confermato le previsioni fatte in base al contegno dei corrispondenti corpi della serie succinica.

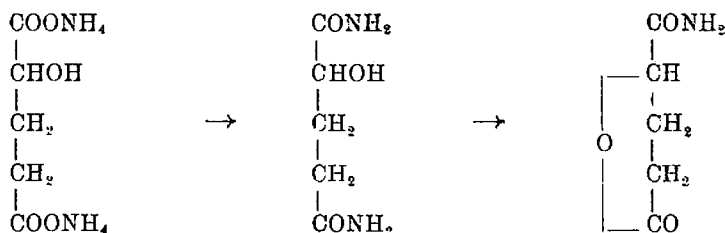
Le esperienze colla glutamminaa hanno infatti dimostrato che questa ammide si comporta in modo diverso dall'asparagina, perchè non dà origine, per ebollizione della soluzione acquosa, ad un dipeptide dell'acido glutammico. Tuttavia avviene una reazione analoga, per la quale, anzichè fra due molecole, si elimina a spese del gruppo amminico e del gruppo ammidico di una molecola di glutammina, una molecola di ammoniaca, ottenendosi acido pirrolidoncarbonico. Ciò sta in relazione con la facilità con cui si formano anelli di cinque termini.

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \end{array} > NH$$

Quanto alle esperienze col sale ammonico dell'acido ossiglutarico, che non abbiamo trovato descritto nella letteratura, premettiamo che almeno fino ad ora, i tentativi da noi fatti per isolare il sale monoammonico non diedero risultati soddisfacenti. Trattando l'acido ossiglutarico con la quantità calcolata di ammoniaca in soluzione acquosa, il sale non precipita con alcool, ove è solubilissimo (a differenza del malato monoammonico). Evaporando a secco la soluzione nel vuoto, si ottiene un residuo sciropposo dal quale è difficile eliminare completamente l'acqua, mentre sono da temersi perdite di ammoniaca. Date queste difficoltà,

abbiamo ritenuto più opportuno preparare un sale ammonico saturando con ammoniaca gassosa secca la soluzione di acido ossiglutarico in etere secco e continuando a far gorgogliare ammoniaca fino a completa evaporazione dell'etere. Il prodotto così ottenuto fu impiegato tal quale per le nostre ricerche.

Per studiare il contegno dell'ossiglutarato ammonico in confronto col sale dell'acido malico, abbiamo riscaldato per 2 ore, a 150°, varie porzioni del nostro prodotto, sia in bevuta aperta che in tubo chiuso. Dal prodotto della reazione, estratto con alcool caldo, cristallizzò una sostanza fondente a 182° che venne identificata per la diammide dell'acido ossiglutarico.

Tale diammide poteva considerarsi come un corpo intermedio fra l'ossiglutarato ammonico e il dipeptide ciclico che presumibilmente avrebbe dovuto prendere origine. Perciò la diammide venne ulteriormente scaldata per 2 ore, a temperatura un poco superiore al punto di fusione, cioè a 185-190°. Nel prodotto della reazione non si potè peraltro osservare la formazione del presunto composto. Si stabilì invece che la diammide, che in parte rimane inalterata, si trasforma parzialmente nel lattone della monoammide dell'acido ossiglutarico:

$$
\begin{array}{l}
COONH_4 \\
| \\
CHOH \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CH_2 \\
| \\
COONH_4
\end{array}
\quad \longrightarrow \quad
\begin{array}{l}
CONH_2 \\
| \\
CHOH \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CONH_2
\end{array}
\quad \longrightarrow \quad
\begin{array}{ll}
 & CONH_2 \\
 & | \\
\ulcorner & CH \\
| & | \\
| & CH_2 \\
O & | \\
| & CH_2 \\
| & | \\
\llcorner & CO
\end{array}
$$

Non abbiamo trovato descritti nella letteratura nè la diammide dell'acido ossiglutarico, nè il lattone della monoammide.

Dalle esperienze qui brevemente riassunte è dunque risultato, per quanto riguarda l'ossiglutarato ammonico, che esso si comporta, al riscaldamento, in modo del tutto differente dal malato ammonico. Mentre per quest'ultimo composto avviene la condensazione di due molecole con eliminazione di acqua a spese di aggruppamenti ammidici ed alcoolici, poi imminici e carbossilici, nel caso dell'ossiglutarato si compie una reazione che non soltanto impegna una sola molecola, ma per cui, a spese di un gruppo ammidico e del gruppo alcoolico si ha eliminazione non di acqua ma di ammoniaca.

Relativamente alle esperienze colla glutammina, la reazione che si compie, pure impegnando una sola molecola, è analoga a quella che si

ha con l'asparagina, in quanto viene eliminata ammoniaca a spese di un gruppo ammidico e uno amminico. Mentre però il gruppo ammidico dell'asparagina è condizione essenziale alla condensazione imminica, dato che essa non avviene con l'acido aspartico, la formazione dell'acido pirrolidoncarbonico, che noi ottenemmo per ebollizione delle soluzioni di glutammina, si raggiunge anche per ebollizione delle soluzioni di acido glutammico, come già era risultato dalle esperienze di Foreman (3) e di Skola (4) e come alcune nostre esperienze hanno confermato.

PARTE SPERIMENTALE.

Estrazione della glutammina. — La glutammina adoperata per queste esperienze, fu da noi estratta a più riprese da kg. 25 di barbabietole a differenti stadi di sviluppo, col metodo di Schulze e Bosshard (5) lievemente modificato. Con le barbabietole (kg. 5 per volta) si preparava un estratto acquoso che veniva defecato con acetato basico di piombo in piccolo eccesso; nel filtrato si aggiungeva un piccolo eccesso di soluzione di nitrato mercurico, preparata sospendendo il sale in acqua, aggiungendo la minor quantità possibile di acido nitrico per portarlo in soluzione e trattando infine questa, goccia a goccia, con carbonato sodico fino a che il precipitato formatosi stentava a ridisciogliersi.

Il precipitato ottenuto col nitrato mercurico veniva sospeso in acqua e decomposto con gas solfidrico. Il filtrato dal solfuro di mercurio, dopo eliminazione dell'idrogeno solforato per distillazione alla pompa, veniva neutralizzato con ammoniaca e concentrato nel vuoto, a consistenza sciropposa. Al residuo si aggiungeva alcool, agitando, fino a che s'iniziava la separazione persistente di una sostanza sciropposa che si riportava in soluzione aggiungendo poche gocce d'acqua. Lentamente, talvolta dopo molte ore di riposo, cominciavano a separarsi i cristalli di glutammina (6).

Dal materiale impiegato ottenemmo circa 20 gr. di glutammina. Per purificarla veniva sciolta in poca acqua e alla soluzione si aggiungeva circa un ugual volume di alcool.

(3) The Biochemical Journal, 8, 481 (1914). (4) Zeitschrift für Zuckerindustrie, 44, 347, 355, 363, 369 (1920). (5) Landwirtschaftliche Versuchsstationen, 65, 237 (1907). (6) Se si neutralizza con carbonato sodico il liquido filtrato dal precipitato con nitrato mercurico, si ottiene un altro abbondante precipitato che però non contiene glutammina. In esso abbiamo invece potuto identificare l'isoleucina che verosimilmente preesiste nelle barbabietole allo stato libero. Vedasi la relativa nostra pubblicazione nel « Bollettino » del R. Istituto Superiore Agrario di Pisa, 4, 149 (1928).

Non abbiamo trovato indicato nella letteratura il punto di fusione della glutammina. In realtà, esso non è assolutamente costante, ma cambia alquanto a seconda di condizioni varie che ci ripromettiamo di stabilire. Nelle nostre numerose determinazioni, abbiamo trovato temperature che si aggirano intorno ai 180° e precisamente da 178° a 186°.

Per accertarne l'identità, il nostro prodotto venne analizzato:

trov. %: C 41,10; H 6,56; N 18,70.

per $C_5H_{10}N_2O_3$ calc. : 41,10; 6,85; 19,17.

PREPARAZIONE DELL'ACIDO OSSIGLUTARICO. — L'acido ossiglutarico impiegato per le nostre esperienze, venne da noi preparato partendo dall'acido glutammico che, a sua volta, ottenemmo per idrolisi del glutine. Dal glutine, col metodo di Fischer ([7]), abbiamo ottenuto il cloridrato dell'acido glutammico da cui, seguendo le indicazioni di Hugounnenq e Florence ([8]), venne messo l'acido in libertà.

Una parte in peso di glutine umido, estratto coi metodi ordinari della farina di frumento, veniva trattata con ugual peso di acido cloridrico concentrato e, dopo aver lasciato il miscuglio in riposo per una notte, si faceva bollire a ricadere per 8 ore. Il liquido assai colorato, veniva quindi bollito con carbone animale ed il filtrato saturato a 0° con acido cloridrico gassoso. Con tale procedimento si separa il cloridrato dell'acido glutammico e, per facilitarne la filtrazione alla pompa, si aggiungeva al miscuglio un ugual volume di alcool. Il cloridrato veniva lavato con acido cloridrico concentrato, a 0°, poi con alcool a 0° e si seccava nel vuoto, sopra potassa caustica. Per mettere in libertà l'acido glutammico trattavamo due parti di cloridrato con una di anilina e cinque di alcool; il miscuglio veniva distillato fino a poltiglia e dal residuo si eliminava il cloridrato di anilina estraendo con alcool. L'acido glutammico, che si otteneva commisto con rilevanti quantità di cloruro ammonico, veniva poi ricristallizzato dall'acqua, previa decolorazione con carbone animale.

Con questo procedimento abbiamo lavorato, a porzioni di kg. 2-4 per volta, kg. 24 di farina di frumento che ci fornirono circa kg. 7 di glutine umido e gr. 200 di acido glutammico ricristallizzato.

Per preparare dall'acido glutammico l'acido ossiglutarico, abbiamo seguite le indicazioni di Fischer e Moreschi ([9]). Una soluzione di gr. 50 di acido glutammico in 100 cc. di acido solforico al 37,5 %, venne trattata, goccia a goccia, nello spazio di 2 ore, raffreddando con miscela frigorifera e agitando fortemente, con una soluzione di gr. 75 di ni-

([7]) Ber., 39, 582 (1906). ([8]) Chem. Zentr., 91, III, 878 (1920). ([9]) Ber., 45, 2447 (1912).

trito potassico in 100 cc. di acqua. Terminata l'operazione si aggiunsero ancora gr. 5,5 di acido solforico concentrato in 20 cc. di acqua e si concentrò la soluzione, per distillazione nel vuoto, in modo che la temperatura del bagno non oltrepassasse i 45°, fino al volume di 125 cc. Si filtrò quindi il liquido dal solfato di potassio separatosi ed il filtrato venne estratto molte volte con etere. Il solvente fu distillato per la maggior parte a bagno-maria, quindi eliminato nel vuoto.

Per purificare l'acido ossiglutarico che era rimasto come liquido oleoso, questo venne sciolto in acqua e trattato, a poco a poco, con circa una volta e mezza la quantità calcolata di carbonato di zinco, tenendo il miscuglio per qualche tempo su bagno-maria bollente, fino al termine dell'effervescenza. Dal liquido filtrato e lasciato in frigorifero a temperatura vicina 0°, si separò l'ossiglutarato di zinco di cui l'analisi confermò l'identità.

trov. %: H_2O 20,47; Zn 30,61.

per $ZnC_5H_6O_5.3H_2O$ calc. : 20,37.

per $ZnC_5H_6O_5$ » : 30,93.

Per riottenere l'acido ossiglutarico dal sale di zinco, questo venne stemperato in acqua bollente ed il miscuglio caldo decomposto con idrogeno solforato. Il liquido filtrato fu distillato nel vuoto e lasciato quindi lungamente in essiccatore a vuoto su acido solforico. Ma poichè abbiamo rilevato che anche piccole tracce di acqua, difficile da eliminare dal residuo sciropposo, impediscono la cristallizzazione dell'acido ossiglutarico, il residuo ottenuto venne sciolto in etere, la soluzione seccata con solfato di sodio anidro e l'etere eliminato prima per distillazione e infine nel vuoto. Dopo alcuni giorni è cominciata la cristallizzazione dell'acido ossiglutarico e lo sciroppo si è poi in breve rappreso in una massa solida.

Dai gr. 50 di acido glutammico da cui eravamo partiti, ottenemmo gr. 20 circa di acido ossiglutarico puro.

Preparazione dell'ossiglutarato ammonico. — Per la preparazione dell'ossiglutarato ammonico si scioglieva in etere secco l'acido ossiglutarico e nella soluzione si faceva gorgogliare ammoniaca gassosa secca, fino a completa eliminazione dell'etere. Già all'inizio della saturazione il liquido si intorbida e presto si separa una massa pastosa, la quale, osservata con lente d'ingrandimento, manifesta struttura cristallina che però facilmente scompare se si lascia all'aria la sostanza, essendo questa molto igroscopica e solubilissima nell'acqua. Ogni tentativo per ottenere dalla massa un composto ben caratterizzato è fallito. Nell'alcool essa si scioglie facilmente e per riscaldamento della soluzione alcoolica si sviluppa ammoniaca.

A causa della difficoltà di manipolare la sostanza in parola, si faceva la saturazione nelle bevute o nei tubi ove poi doveva essere sottoposta al riscaldamento, evitando così ogni trasporto da un recipiente all'altro.

Ebollizione della soluzione di glutammina. Formazione dell'acido pirrolidoncarbonico. — Abbiamo fatto bollire a ricadere, in una bevuta, per la durata di 230 ore, gr. 8 di glutammina sciolti in 160 cc. di acqua. Durante l'ebollizione si svolge una piccola quantità di ammoniaca che abbiamo raccolto in acido solforico $^{N}/_{2}$ (quantità di acido neutralizzato cc. 13,2). Per eliminare il rimanente dell'ammoniaca, che presumibilmente si era formata per idrolisi dell'ammide e restava fissata dai prodotti acidi della reazione, abbiamo trattato il liquido, a freddo, con un eccesso (100 cc.) di barite $^{N}/_{3}$ e lo abbiamo quindi suddiviso in due larghi cristallizzatori che vennero posti rispettivamente in essiccatori a vuoto, su acido solforico $^{N}/_{2}$. Per l'aggiunta della barite, si avvertì immediatamente nel liquido forte odore ammoniacale. Il soggiorno nel vuoto durò 72 ore, dopo di che l'ammoniaca era completamente eliminata. La quantità di acido solforico neutralizzato fu di cc. 86,1 che coi 13,2 neutralizzati durante l'ebollizione, formano un totale non molto inferiore al teorico (109,5) corrispondente alla completa idrolisi dell'ammide. Tenendo anzi conto delle inevitabili perdite di ammoniaca durante l'azione della pompa, si può ritenere che l'idrolisi della glutammina sia avvenuta in modo pressochè completo.

Nel liquido da cui fu eliminata l'ammoniaca, venne precipitato il bario trattando a freddo con la quantità esatta di acido solforico $^{N}/_{3}$ ed il solfato di bario venne separato per filtrazione alla pompa attraverso un crogiuolo poroso. La soluzione limpida fu quindi concentrata nel vuoto, a piccolissimo volume. Si separarono dei cristalli che all'analisi diedero numeri da cui si calcola approssimativamente la composizione $C_{15}H_{23}N_3O_{10}$, corrispondente a tre molecole di acido glutammico meno due di acqua:

trov. %: C 45,02; H 5,65; N 10,91.
per $C_{15}H_{23}N_3O_{10}$ calc. : 44,44; 5,68; 10,37.

La determinazione del peso molecolare diede peraltro numeri inferiori ai richiesti dal semplice acido glutammico (solvente acqua):

trov. %: I 120; II 118; III 122.
per $C_5H_9NO_4$ calc. : 147.

Escluso così che la sostanza potesse essere un prodotto di condensazione dell'acido glutammico, bisognava supporre che fosse un miscuglio, o verosimilmente, data l'omogeneità dei cristalli, una combinazione labile di acido glutammico con una sua anidride. Per decidere

la questione i cristalli vennero ricristallizzati dall'acqua. L'analisi del primo prodotto separatosi diede numeri ancora intermedi fra quelli richiesti dall'acido glutammico e della sua anidride, ma che, più dei precedenti, si avvicinano a quelli voluti per l'acido glutammico:

trov. %: C 42,44; H 6,26; N 10,34.
per $C_5H_9NO_4$ calc. : 40,81; 6,12; 9,52.

Le acque madri di questi cristalli vennero evaporate a secco, nel vuoto, ed il residuo fu estratto con alcool. Rimase un prodotto insolubile, in troppo piccola quantità per potere essere analizzato, ma che, per il punto di fusione e gli altri suoi caratteri, fu riconosciuto per acido glutammico.

L'estratto alcoolico, evaporato a secco, lasciò dei cristalli che all'analisi diedero i numeri richiesti dalla composizione $C_5H_7NO_3$ e che, per i loro caratteri, furono identificati per acido pirrolidoncarbonico.

trov. %: C 46,28; H 5,76; N 10,75.
per $C_5H_7NO_3$ calc. : 46,51; 5,42; 10,85.

Parallelamente alla glutammina abbiamo eseguito, a scopo di confronto, esperienze coll'acido glutammico libero e col glutammato monoammonico. In ogni caso si ottennero, come per la glutammina, dei miscugli o probabilmente, dei composti labili di acido glutammico e acido pirrolidoncarbonico, la cui formazione fu già supposta da Menozzi ed Appiani ([10]) e da Skola ([11]). Tali composti potrebbero essere analoghi ai prodotti di addizione di amminoacidi fra loro e di amminoacidi e dichetopiperazine, recentemente descritti da Abderhalden e Sickel ([12]) da Pfeiffer e Angern ([13]).

RISCALDAMENTO DELL'OSSIGLUTARATO AMMONICO. FORMAZIONE E CARATTERI DELLA DIAMMIDE DELL'ACIDO OSSIGLUTARICO. — Per studiare il contegno dell'ossiglutarato ammonico al riscaldamento, si fece una prima prova partendo da gr. 3,70 di acido ossiglutarico che, sciolti in etere secco, in una bevuta, vennero saturati con ammoniaca nel modo dianzi indicato. La bevuta, lasciata aperta, venne quindi riscaldata in bagno di olio, per due ore, a 150°. Si ottenne una massa sciropposa in seno alla quale, dopo raffreddamento, poteva osservarsi la formazione di cristalli.

Il prodotto venne estratto a caldo con alcool, la soluzione bollita con carbone animale ed il filtrato concentrato alquanto a bagno-maria. Per raffreddamento si separò una sostanza cristallina che, purificata più

([10]) Questa Gazzetta, 24, I, 374 (1894). ([11]) Z. Zucherindustrie, 44, 351 (1920). ([12]) Chem. Zentr., 95, II, 173 (1924). ([13]) Chem. Zentr., 96, II, 39 (1925); 98. I 1777 (1927).

volte dall'alcool ordinario, diede all'analisi risultati dai quali si calcola la formola $C_5H_{10}N_2O_3$.

trov. %: C 41,84; H 6,98; N 18,58.

per $C_5H_{10}N_2O_3$ calc. : 41,10; 6,85; 19,18.

La formula soprascritta corrisponde alla composizione della diammide dell'acido ossiglutarico (e dell'isomera glutammina). Per accertarne l'identità abbiamo sottoposta la sostanza all'idrolisi per mezzo della potassa caustica $^{N}/_{2}$ ed è risultato che tutto l'azoto si svolge sotto forma di ammoniaca:

trov. %: NH_3 23,12.

per $C_5H_{10}N_2O_3$ calc. : 23,28.

Da ciò si deduce che la sostanza in parola è la diammide dell'acido α-ossiglutarico.

La diammide cristallizza dall'alcool in aghi sottili, irradianti da un centro e costituenti delle piccole rosette. È poco solubile nell'alcool freddo e poco anche nell'alcool assoluto a caldo. Meglio si scioglie, a caldo, nell'alcool a 95°. Fonde a 181-182° con decomposizione. La soluzione acquosa, trattata con potassa caustica e poco solfato di rame, dà colorazione violetta. In ciò e nella solubilità nell'alcool, oltre che nel contegno alla saponificazione, stanno le differenze fra la diammide e la isomera glutammina,

La quantità complessiva di diammide ottenuta in questa prima prova fu di gr. 0,50. Dal liquido da cui si era separata la sostanza cristallina avemmo, per concentrazione, un'altra piccola quantità di diammide e, per ulteriore concentrazione, una sostanza sciropposa che con potassa, a freddo, svolgeva ammoniaca e che riteniamo perciò costituita da sale ammonico dell'acido ossiglutarico.

Abbiamo ottenuto rendimenti alquanto superiori riscaldando il sale ammonico in tubi chiusi anzichè in bevute aperte. Circa 12 gr. di acido ossiglutarico, sciolti in etere e distribuiti in tre tubi, furono saturati con ammoniaca secca fino ad eliminazione dell'etere ed i tubi, chiusi alla lampada, scaldati per due ore in stufa, a 145-155°. Operando nel modo prima descritto, il rendimento complessivo in diammide fu di circa 4 grammi.

Riscaldamento della diammide. Formazione e caratteri del lattone della monoammide dell'acido ossiglutarico. — Come si disse nell'introduzione, la diammide dell'acido ossiglutarico poteva considerarsi un prodotto intermedio fra l'ossiglutarato ammonico ed il dipeptide ciclico che presumibilmente si sarebbe dovuto formare. Abbiamo perciò sottoposto ad un ulteriore riscaldamento la diammide, a temperatura un poco superiore al suo punto di decomposizione.

A tal fine, dopo alcune prove di orientamento, gr. 2,5 di diammide, in varie porzioni, vennero riscaldati in bevuta aperta, con bagno d'olio, alla temperatura di 185-190°. Il prodotto della reazione si presentava come una massa pastosa che, dopo raffreddamento, per sfregamento con una bacchetta, massime inumidendo con alcool, si trasformava in un magma cristallino. Tale prodotto essendo parzialmente solubile nell'etere, venne estratto molte volte con questo solvente, previamente seccato con solfato di sodio anidro. Per distillazione dell'etere, quando il volume del liquido era ancora notevole, cominciò a formarsi un inalbamento. A questo punto la distillazione venne sospesa, si aggiunse poco etere per rendere di nuovo limpida la soluzione ed infine etere di petrolio fino ad intorbidamento incipiente. Il liquido, abbandonato a sè, a temperatura vicina a 0°, lascia depositare lentamente dei cristalli che talvolta aderiscono fortemente alle pareti del recipiente. Filtrati alla pompa e seccati nel vuoto, pesavano complessivamente gr. 0,50 circa. Per purificarli vennero disciolti in molto etere secco e la soluzione trattata, come dianzi, con etere di petrolio.

L'analisi diede risultati per i quali si calcola la composizione $C_5H_7NO_3$.

trov. %: C 46.98; H 5,55; N 11,49.

per $C_5H_7NO_3$ calc. : 46,51; 5,42; 10,85.

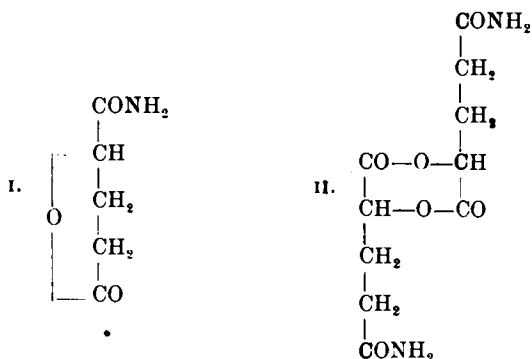
La sostanza, bollita con potassa $^N/_2$, svolge tutto l'azoto sotto forma di ammoniaca.

trov. %: NH_3 13,09.

per $C_5H_7NO_3$ calc. : 13,18.

Il liquido alcalino rimasto dopo la distillazione dell'ammoniaca venne fortemente acidificato con acido solforico ed estratto più volte con etere. La soluzione eterea, convenientemente concentrata e seccata con solfato sodico anidro, lasciò, per evaporazione del solvente, un residuo sciropposo che, dopo lungo soggiorno nel vuoto, si rapprese in una massa cristallina riconoscibile ai caratteri per acido ossiglutarico. Per maggiore certezza esso fu identificato mediante la formazione del sale di zinco.

Da tutto ciò si deduce che la sostanza ottenuta per riscaldamento della diammide ha ancora il contegno di una ammide che, per la sua composizione e per il prodotto della saponificazione, è da ritenersi il lattone della monoammide dell'acido ossiglutarico (I). Tuttavia anche la formula dimera (II) era da prendersi in considerazione.

```
                                   CONH2
                                     |
                                    CH2
       CONH2                         |
         |                          CH2
    ┌··  CH                          |
I.  |    |                 II.  CO—O—CH
    O   CH2                     |     |
    |    |                      CH—O—CO
    |   CH2                     |
    |    |                      CH2
    └—— CO                      |
                                CH2
                                |
                                CONH2
```

Per decidere fra le due costituzioni abbiamo determinato il peso molecolare della sostanza (solvente acqua):

trov. $^0/_0$: I 109; II 129.

per $C_5H_7NO_3$ calc. : 129.

La sostanza è dunque il lattone della monoammide dell'acido α-ossiglutarico.

Il lattone cristallizza dal miscuglio etere- etere di petrolio in aghi sottili, riuniti in ciuffi. Fonde ad 87-89°. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcool; non molto solubile nell'etere. Con potassa caustica e solfato di rame dà colorazione violetta.

Oltre al lattone non abbiamo potuto identificare nel prodotto della reazione rimasto dopo l'estrazione con etere, nessun altro corpo all'infuori di un poco di diammide inalterata.

* * *

Questa ricerca era ultimata quando, riprendendo lo studio dei sali ammonici dell'acido ossiglutarico, ci sembrò di avere raggiunto le condizioni per ottenere il sale acido cristallizzato. Ci proponiamo quindi di tornare sull'argomento nel prossimo anno, prendendo, come punto di partenza, l'ossiglutarato monoammonico.

Pisa. — Laboratorio di Chimica Agraria del R. Istituto Superiore Agrario.

MASCARELLI L. — Contributo alla conoscenza del difenile e dei suoi derivati (e dei dinaftili, ecc.). - Nota IV. Considerazioni sul grande numero di antipodi ottici privi di atomi asimmetrici, che ne possono derivare.

Nelle Note precedenti (¹), ho discusso le condizioni di sostituzione che, nella serie dei derivati del difenile, delle monofenilnaftaline e dei dinaftili, possono dare origine a molecole strutturalmente asimmetriche e perciò scindibili in antipodi ottici.

Le conclusioni principali a cui sono giunto si possono compendiare nella Tavola:

È evidente che quanto più le molecole si vanno complicando in seguito all'aggiunta di sostituenti, i quali molto spesso nel caso nostro apportano un accrescimento del numero degli elementi di asimmetria, tanto più deve diminuire il numero delle condizioni necessarie a generare la dissimmetria molecolare. Per questo appunto la Tavola *A* mette subito in evidenza che nei varî prodotti in essa considerati, le modificazioni da apportarsi alla molecola per renderla asimmetrica vanno diminuendo rispetto a quelle occorrenti pel difenile. È perciò facile prevedere che per i derivati delle due mono-fenil-naftaline e dei tre dinaftili si avrà un numero molto maggiore di composti a molecola asimmetrica che non per i derivati del difenile stesso, il quale, fra i prodotti presi qui in esame, richiede, appunto per la sua costituzione simmetrica, il maggior numero di condizioni concomitanti per dare composti asimmetrici.

Ciò nullameno i derivati del difenile capaci di avere molecole asimmetriche possono essere abbastanza numerosi, come non è difficile prevedere se si tien conto dei dati riportati nella Tavola *A*.

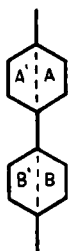
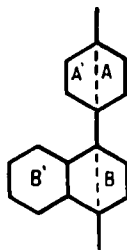
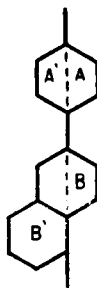
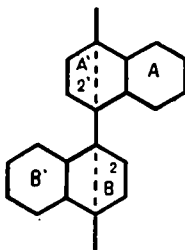
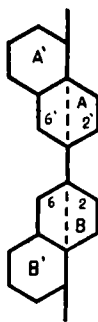
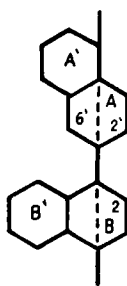
Nella Nota III feci un raffronto delle condizioni di asimmetria delle mono-fenil-naftaline e dei dinaftili rispetto a quelle del difenile, prendendo particolarmente in esame l'influenza che hanno le sostituzioni nelle posizioni 2- 6- 2'- 6' e secondariamente in 3- 5- 3'- 5'.

Se ci proponessimo ora di completare questo studio e cioè di prendere in considerazione tutte le possibili sostituzioni, singole o multiple che si possono effettuare in qualsiasi posizione delle molecole in esame, e se volessimo tosto riconoscere se la molecola che ne risulta è o no asimmetrica, il computo diverrebbe assai complesso.

(¹) Questa Gazzetta (Nota III), 58, II, 791 (1928).

TAVOLA *A*

	Rotazione libera	Numero di sostituenti sufficienti a produrre:			Altre posizioni influenzanti l'asimmetria	L'asimmetria comincia con
		Rotazione ostacolata	Oscillazione semicircolare	Asimmetria molecolare		
	I	II	III	IV	V	VI
Difenile	**si**	2 **uguali o no, distribuiti tra le 2-2' opp. 6-6'.**	3 **uguali o no, tra le** 2.6.2'.6'	3 **di cui almeno** 2 **differenti e distribuiti su uno stesso nucleo tra le** 2.6.2'.6'	3-5 3'-5'	3 **sostituenti**
α-fenilnaftalina	**si**	1 **in** 2' **opp.** 6'	2 **uguali o no, tra le** 2.2'.6'	2 **tra le** 2.2'.6'; **se uguali, distribuiti sui due nuclei, cioè sempre occupata** 2; **se diversi ad arbitrio**	3'-5' **(posizione particolare** 8)	2 **id.**
β-fenilnaftalina	**si**	2 **uguali o no, tra le** 2-2'	3 **uguali o no, tra le** 2.6.2'.6'	3 **tra le** 2.6.2'.6' **di cui uno differente e distribuiti in modo che in** 2'.6' **siano differenti, oppure che** 1 **sola delle** 2'.6' **sia occupata**	3-3'-5'	3 **id.**
1.1'-dinaftile	**no**	0	1 **tra le** 2.-2'	1 **tra le** 2-2'	0 **(posiz. partic.** 8-8')	1 **id.**
2 2'-dinaftile	**si**	2 **uguali o no, tra le** 2-2' **opp.** 6-6'	3 **uguali o no, tra le** 2-6-2'-6'	3 **uguali o no, tra le** 2.6.2'.6'	0	3 **id.**
1.2'-dinaftile	**si**	1 **tra le** 2.6	2 **uguali o no, tra le** 2.2'.6'	2 **uguali o no, tra le** 2.2'.6'	0 **(posiz. partic.** 8')	2 **id.**

Conviene, per brevità, ricorrere ad un semplice artificio, che risulta dalla osservazione degli schemi fondamentali di queste sostanze. (È conveniente per ora fare astrazione per le posizioni 8- 8′, le quali potrebbero in alcuni casi, com'è stato già accennato nella Nota III, esercitare un'influenza particolare).

I. (Difenile) II. (α-fenil-naftalina) III. (β-fenil-naftalina)

IV. (1-1'dinaftile) V. (2-2'dinaftile). VI (1-2'dinaftile)

Poichè in ognuno di questi composti (schemi I-VI) vi è un legame che unisce i due nuclei di cui risulta composta la molecola e che può funzionare da asse di rotazione; e siccome, per quanto già conosciamo, è condizione essenziale per l'asimmetria molecolare che i due nuclei non possano ruotare liberamente l'uno rispetto all'altro ma che siano costretti ad una oscillazione quasi semicircolare, così si dovrà:

1) Osservare che siano presenti quei sostituenti necessari e sufficienti per produrre oscillazione semicircolare (Tavola *A*, colonna III). (È sufficiente per questo che almeno tre delle quattro posizioni più vicine a quelle in cui esiste il legame che stabilisce l'unione dei due nuclei — posizioni che possiamo denominare *orto* per rispetto a tale legame — siano occupate da sostituenti opportuni).

2) Prolungare (immaginando che i due nuclei costituenti le molecole giacciano nello stesso piano, per es., quello del foglio) da ambe le parti la retta che segna il legame esistente tra i due nuclei della molecola ed osservare se le parti di destra (*A*, *B*) in cui rimane diviso ogni nucleo, sono o no l'immagine speculare delle rispettive parti di sinistra (*A'*, *B'*). La molecola è strutturalmente asimmetrica solo quando nessuna delle parti di destra è l'immagine speculare della corrispondente di sinistra.

La cosa si rende facilmente evidente ricorrendo a semplici modelli di cartone. Se si tagliano quattro esagoni regolari in cartone e poi di ognuno di questi si tingono in colore diverso le due metà *A* ed *A'* — per es., si copre con carta nera la metà *A* tanto di sopra quanto di sotto del foglio di cartone — allora è facile riunirli due a due tenendoli accoppiati tra loro per un vertice in modo che i piani contenenti i due esagoni di ogni coppia facciano tra loro un angolo retto. Per tenere in questa posizione le due coppie di esagoni si può semplicemente usare un pezzo di sughero (a) in cui si sono praticate due scanalature perpendicolari l'una all'altra: in queste scanalature si innestano i due esagoni in modo che ognuno di questi rimanga infisso per un vertice (figure 1-2). Si vedrà tosto che è possibile l'esistenza di due coppie (ognuna di due esagoni ciascuna) le quali sono l'immagine speculare l'una dell'altra.

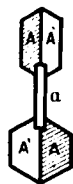



Fig. 1.

Fig. 2.

Ricorrendo all'artificio ora accennato, possiamo giudicare in ogni caso in cui trattisi di composti risultanti dall'unione per legame semplice di due nuclei qualsivoglia. Inoltre subito riesce chiaro che per tutti i derivati dei tre dinaftili si avrà asimmetria non appena in essi comparirà l'oscillazione semicircolare.

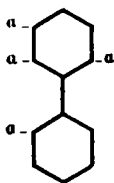
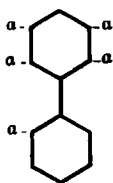
E perciò, nel caso dei tre dinaftili si avrà che:

1) Dei *derivati del 1.1'-dinaftile* saranno asimmetrici (oltre a quello che contiene un sostituente in una delle posizioni 2- 2') tutti gli innumerevoli altri polisostituiti, purchè in essi sia sempre impegnata almeno

una delle posizioni 2- 2′. Le sostituzioni in 4- 4′ non possono avere influenza in questi fenomeni.

2) Dei *derivati del 2.2′-dinaftile* saranno asimmetrici tutti quelli polisostituiti che contengano almeno tre sostituenti distribuiti fra le posizioni 2-6-2′-6′.

3) Dei *derivati dell'1.2′-dinaftile* saranno asimmetrici tutti quelli polisostituiti che contengano almeno due sostituenti distribuiti fra le posizioni 2-2′ 6′. La sostituzione in 4 non può avervi alcuna influenza.

La truttura dei tre dinaftili è infatti tale per cui, tosto che i due nuclei costitutivi della molecola sono costretti (per la presenza di opportuni sostituenti nelle volute posizioni) alla oscillazione semicircolare l'uno rispetto all'altro, lo scheletro fondamentale della molecola acquista configurazione asimmetrica, che nessun nuovo sostituente è più in grado di togliere. La struttura dello scheletro fondamentale della molecola del difenile invece è tale per cui, anche quando la molecola è diventata asimmetrica per opportune sostituzioni, può, in seguito ad ulteriori sostituzioni, tornare simmetrica; basti citare, ad es., i tipi corrispondenti agli schemi VII ed VIII.

VII. (asimmetrica). VIII. (simmetrica).

Naturalmente i derivati della serie delle mono-fenilnaftaline mostreranno un comportamento intermedio tra quello del difenile e quello dei dinaftili, e ciò a causa della contemporanea presenza nella loro molecola di un nucleo benzenico e di uno naftalico.

Se cerchiamo di estendere tale semplice artificio ai più svariati composti risultanti dalla unione (per legame semplice) di due nuclei qualsivoglia (dipirrili, dipiridili, dichinolili, diantracili, ecc.), vediamo che è grandissimo il numero delle molecole capaci di fornire antipodi ottici pur senza contenere alcun atomo asimmetrico e che si presentano dei casi interessantissimi i quali meritano di essere posti in evidenza in una prossima Nota.

Torino. — Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università. Novembre 1928.

NATTA G. — Costituzione degli idrossidi ed idrati. - Nota III. Sull'idrossido di stronzio ottoidrato.

Determinate le dimensioni del gruppo ossidrile ed il suo comportamento nei composti con i cationi bivalenti dal punto di vista dell'isomorfismo e della morfotropia ([1]), stabilita la funzione dell'acqua di coordinazione nel reticolo dei complessi roseocobaltici ([2]), ho iniziato ora lo studio di composti contenenti dell'acqua di cristallizzazione.

Mentre già altri sperimentatori con i metodi di esame della struttura cristallina coi raggi X avevano potuto determinare esattamente la posizione del gruppo CN, NH_3, Cl nei reticoli cristallini di complessi cianici, cobaltiamminici, cloroplatinici, non si era sinora osservato sperimentalmente come si dispone l'acqua nei reticoli degli idrati.

Benchè siano stati già esaminati con i metodi dell'analisi röntgenografica numerosi composti contenenti dell'acqua di cristallizzazione, la posizione di essa nel reticolo e le sue dimensioni esatte non sono state per nessuno di essi determinate direttamente e confermate in base al calcolo del fattore di struttura per l'intensità delle riflessioni, ma sono state in certi casi, come per gli allumi ([3]) supposte solo in base a considerazioni indirette basate per lo più sulla simmetria del composto e sugli spazi disponibili nell'interno dei reticoli.

Per certi idrati poi, che possono avere un contenuto variabile di acqua, la cui tensione di vapore varia con con continuità con la composizione, era stato osservato che la forma e le dimensioni del reticolo non si alterano durante la disidratazione o tutt'al più subiscono deformazioni lievissime. Per gli acidi stannici, ad es. ([4]), sono stati riscontrati gli stessi spettri di diffrazione che per l'ossido stannico anidro colla sola differenza che le bande risultano più allargate e sfumate per il minor sviluppo dei germi cristallini.

Ritenendo invece che l'acqua debba avere nei reticoli della maggior parte degli idrati una posizione determinata e dipendente sopra-

([1]) *G. Natta*, questa Gazzetta, **58**, 344 (1928). ([2]) *G. Natta*, questa Gazzetta, **58**, 619 (1928). ([3]) *T. Terada*, Proc. Math. Phys. Soc. Tokio, **7**, 290 (1914); **28**, 151 (1927); *Forster*, Phys. Zeit.; *H. Schjelderup*, Ann. Physik., **54**, 146 (1917); *P. Niggli*, Phys. Zeitsch., **19**, 225 (1918); *R. W. Wickoff*, Z. Krist., **57**, 595 (1923); *J. Cork*, Phil. Mag., 668 (1927); *L. Vegard*, Ann. Physik., **85**, 1152 (1928). ([4]) *E. Posnjak*, J. Physikal Chem., **30**, 1073 (1926).

tutto dalla simmetria molecolare ho studiato coi raggi X dei composti contenenti dell'acqua di cristallizzazione. Particolarmente interessante è risultato l'esame dell'idrossido di stronzio ottoidrato perchè questo contiene contemporaneamente presenti nel reticolo l'ione ossidrile e delle molecole di acqua di cristallizzazione e perchè, data la sua elevata simmetria e la piccolezza della sua cella elementare, l'analisi coi raggi X ha permesso di determinarne l'intima struttura e la esatta posizione degli atomi costituenti nell'edificto reticolare.

La determinazione esatta della posizione dell'acqua di cristallizzazione rispetto alle posizioni ed alle dimensioni degli altri atomi interessa anche per lo studio delle relazioni che possono sussistere tra stabilità degli idrati, dimensioni dell'ione coordinante, modo di coordinazione dei diversi atomi nel reticolo, volume della cella elementare. Che una certa relazione esiste anche tra le sole dimensioni reciproche degli atomi componenti, ad es., tra il rapporto $R_A : R_C$ dei diametri ionici dell'anione e del catione negli alogenuri, e la stabilità di loro idrati, lo dimostrano i lavori di Cuy (5) basati sui dati dell'analisi röntgenografica.

La conoscenza delle esatte dimensioni reticolari di composti idrati può fornire inoltre dei dati per la misura diretta del volume molecolare dell'acqua di cristallizzazione, volume che numerosi sperimentatori anche recenti, hanno cercato invece di determinare in base ai diversi volumi molecolari dei prodotti anidri ed idrati. Ma questi metodi, oltre che a basarsi su dati di partenza raramente sicuri (in quanto la densità misurata sperimentalmente, come spesso lo ha dimostrato la stessa analisi röntgenografica, per lo più risulta notevolmente inferiore alla reale), non tengono conto del fatto che per la introduzione di molecole d'acqua nel reticolo, si formano spesso nuove strutture i cui volumi molecolari possono essere notevolmente diversi dalla somma dei volumi molecolari del sale anidro e di quello dell'acqua di cristallizzazione.

Dimensioni reticolari dell'idrossido di stronzio ottoidrato.

Secondo la vecchia cristallografia l'idrossido di stronzio ottoidrato cristallizza nel sistema tetragonale, forse nella classe ditetragonale-piramidale in sottili cristalli prismatici, formati principalmente dalla combinazione delle faccie (110), (001) e (111), aventi un rapporto assiale 1 : 0,6407.

(5) *E. Cuy*, J. Am. Chem. Soc., 49, 201 (1927).

Ho esaminato tale composto coi raggi X col metodo di Laue, con quello del cristallo rotante ed anche con quello delle polveri.

Per evitare durante l'esame coi raggi X l'alterazione dei cristalli, ho umettatto la superficie di essi, ottenuti per ricristallizzazione dalla soluzione acquosa, con dell'olio di paraffina, che formando un sottile velo superficiale ne impedisce la carbonatazione e l'eventuale sfioritura superficiale.

I fotogrammi di Lane furono eseguiti dirigendo un fascio di raggi emessi da un anticatodo di tungsteno, sotto una tensione di 60 kw., normalmente alle faccie (100) e (001). Quello eseguito secondo la faccia (001) presenta una simmetria tetragonale perfetta ed ha un aspetto caratteristico per la grande uniformità nell'intensità delle diverse macchie di certe zone.

I fotogrammi secondo la (100) presentano invece due piani di simmetria binaria perfetta. Si deduce da ciò che i cristalli esaminati appartengono ad una delle tre classi del sistema tetragonale a maggiore simmetria röntgenografica confermando quindi le ipotesi dei vecchi cristallografi.

Non concordano invece i dati di questi ultimi sul rapporto assiale con quello da noi determinato in base al fotogramma di Laue secondo la faccia (001) e calcolato pure in base alla proiezione gnomonica del fogramma di Laue secondo la (100).

I seni degli angoli di riflessione delle principali macchie del fotogramma di Laue secondo la (001) sono raccolti nella tabella N. I. Dalle faccie ad indici (m 0 1) e (n n 1) si calcola rispettivamente colle formole:

$$c/a = m \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \quad \text{e} \quad c/a = \sqrt{2n^2} \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}$$

come valore medio un c/a di 0,906.

TABELLA I. — **Laue secondo (001).**

h k l	I	L corr.	sen $\theta/_2$	d	$n\lambda$
401	ff	2,932	0,263	1.641	0,811
812	m	2,910	0,261	0,768	0,400
411	f	2,830	0,255	1 501	0,765
421	mf	2,582	0,239	1,390	0,664
431	mf	2,278	0,213	1,234	0,530
441	f	1.873	0,205	1,110	0,455
501	m	2,267	0,211	1,250	0,526
511	m	2,220	0,208	1,225	0,510
521	m	2,088	0,197	1.164	0,459
531	m	1,915	0,185	1,077	0.398
541	md	1,725	0,164	0,984	0,324
551	d	1,507	0.146	0,894	0,261
601	mf	1,863	0,178	1,057	0,373
611	mf	1,840	0,176	1,026	0,360
621	mf	1,754	0,167	0,996	0,332
631	md	1,662	0,159	0,942	0.299
641	d	1,615	0,155	0,877	0,272
651	dd	1,478	0,143	0,818	0,234
701	dd	1,586	0,153	0,904	0,276
711	ddd	1,580	0,152	0,899	0,273
721	ddd	1,532	0,148	0.870	0,254
821	md	1,327	0,129	0,769	0,243
(841)	(md)	(1,217)	(0.118)	(0,710)	(0,168)

Tale valore del rapporto assiale viene pienamente confermato dal calcolo del fotogramma ottenuto con il metodo delle polveri. Questo è stato ottenuto fotografando l'idrato finemente macinato, contenuto in un tubetto di un mm. di diametro di carta esilissima, bakelizzata per evitare la carbonatazione, con la radiazione emessa sotto una tensione di 35-37 kw. dall'anticatodo di rame di un tubo Philips ad elettroni, del tipo ad anticatodi intercambiabili.

I fotogrammi delle polveri poco nitidi e molto ricchi di linee non permettono una buona stima delle intensità delle singole riflessioni, ma

permettono di stabilire con sufficiente esattezza gli angoli di riflessione. Tntte le linee si ordinano facilmente sui diagrammi di Hull pel sistema tetragonale per un rapporto assiale di 0,906, confermando il valore determinato col metodo di Laue.

TABELLA II. — **Fotogramma delle polveri. Cu ant.**

sen θ/2	I	d	h k l	a	sen θ/2	I	d	h k l	a
0,1357	d	5,677	001	6,26	0,6880	m	1,119	440 115·334	6,33 6,38
0,1787	m	4,310	101	6,28	0,7056	d	1,092	522 530	6,36 6,37
0,2434	d	3,162	200	6.32	0,7223	d	1,065	125·404 503·433	6,35 6.38
0,2940	md	2,619	102	6,34	0,7525	d	1,022	225 352	6,32 6,38
0,3435	m	2,242	220	6,35	0,7680	dd	1,003	523 315·602	6.34 6,38
0,3663	d	2,101	300	6,30	0,8027	dd	0,959	006 504·434	6,35 6,39
0,3824	f	2.013	122	6,33	0,8226	d	0,948	533·630 542 116	6,36 6,41 6.42
0,4067	m	1,894	131	6,32	0,8582	md	0,897	425 623 551	6,37 6.40 6,41
0.4382	m	1,757	222 113 230	6.31 6,33 6,34	0,8818	d	0,874	641 534 316	6,37 6,39 6,42
0,4572	d	1,684	231	6,33	0,8985	md	0,857	505 435·604 633	6,38 6,38 6.41
0,4693	d	1,640	132 203	6.32 6,34	0,9064	dd	0,850	515·614 326	6,39 6,41
0,4848	md	1,588	123 400	6,33 6,35	0,9160	dd	0,841	722 730	6,39 6,40
0,5043	d	1,527	401	6,32	0,9225	md	0,834	731 525·624	6.41 6,43
0.5180	dd	1,486	411	6,33	0,9345	m	0,824	406 107·416 553·713	6 38 6,42 6,43
0,5358	d	1,437	004	6,34	0,960	mf	0,802	207 426 723·800 535·634	6,40 6,41 6,42 6,43
0,5546	md	1,388	402 133	6,34 6 36					
0,5793	d	1,329	332	6,36					
0,6034	d	1,275	124 340 500	6,32 6,38					
0.6195	md	1,243	150 501·341	6,34 6,37					
0,6320	dd	1,218	511	6,36					
0,6597	m	1,167	314 502	6,34 6,36					
0,6709	m	1,147	005 512	6,34 6.36					

Tale valore del rapporto assiale differisce notevolmente da quello dato dai vecchi cristallografi che è 0,6407. Tale diversità può essere però facilmente spiegata, ammettendo che i cristallografi abbiano usato degli assi X ed Y di riferimento ruotati di 45° rispetto ai nostri. Difatti noi calcoleremmo un c/a di 0,6402 per una cella elementare circoscritta a quella da noi prima proposta.

Che il valore 0,906 sia più attendibile di quello 0,6407 verrà poi dimostrato in base al calcolo della grandezza della cella elementare e delle lunghezze d'onda corrispondenti alle macchie dei fotogrammi di Laue.

Il lato della cella elementare è stato calcolato in base ai fotogrammi delle polveri ed a quelli del cristallo rotante. Questi ultimi sono stati ottenuti usando la radiazione di un tubo Coolidge ad elettroni ad anticatodo di rame. Data la larghezza notevole deî cristalli impiegati ed il diverso dispositivo sperimentale, dobbiamo ritenere più esatti i valori delle costanti reticolari determinati dal calcolo del fotogramma delle polveri. In tabella N. 2 sono appunto raccolti i valori dei seni degli angoli di riflessione, delle distanze reticolari, degli indici delle faccie riflettenti ed i valori calcolati per la distanza (001) indicata con *a*.

TABELLA III. — **Cristallo rotante secondo (001) Fe, ant.**

sen $\theta/_2$	I	d	h k l	*a*	S per v = 0,25	
					u = 0,29	u = 0,30
0,1736	f	5,571	001	6,14	56	56
0,3371	mf	2,868	002	6,30	24	24
0,3730	mf	2,592	102	6,28	55	60
0,5005	mf	1.915	003	6,33	56	56
0,5254	m	1,841	103	6.36	36	36
0,5920	md	1,633	203	6,31	56	56
0,6045	d	1,453	004 β	6,40	—	—
0,6653	f	1,453	004 α	6,40	136	136
0,6845	f	1,412	303 104	6,30 6,38	36 17	36 11
0,7372	d	1,312	204	6,35	14	16
0,7675	dd	1,144	105 β	6,38	—	—
0,8120	mf	1,192	304	6,35	89	100
0,8358	mf	1,157	005	6,37	56	56
0,8477	f	1,142	105 α	6.37	36	36
0,8870	mf	1,091	205	6,39	56	56
0,9521	mf	1,016	305	6,37	36	36

In tabella N. 3 e N. 4 sono raccolti invece i valori ottenuti dal calcolo di fotogrammi del cristallo rotante e rispettivamente ottenuti facendo ruotare attorno ad uno degli assi di simmetria binari, posto normalmente al fascio di raggi X, la faccia (001), e attorno all'asse di simmetria quaternaria la faccia (100).

Per il lato a della cella elementare si calcola dal fotogramma delle polveri 6,41 Å. L'altezza c della cella elementare risulta 5,807 Å.

Il volume risulta 238,6 10^{-24} cmc.

TABELLA IV. — **Cristallo rotante secondo la (100) Fe/ant.**

sen $\theta/_2$	I	d	h k l	a	S per v = 0,25	
					u = 0,29	u = 0,30
0,1547	d	6,254	100	6,25	17	11
0,2283	d	4,235	101	6,30	36	36
0,3090	d	3,129	200	6,26	17	16
0,3485	m	2,773	201	6,33	56	56
0,4539	f	2,131	202	6,30	126	128
0,4592	f	2,105	300	6,32	90	100
0,4879	mf	1,982	301	6,33	36	36
0,5678	md	1.703	302	6,34	17	29
0.6127	mf	1,578	400	6,31	100	80
0,6360	mf	1,520	401	6,31	56	56
0,7005	mf	1,381	(303) 402	(6,19) 6,32	36 12	36 32
0,7637	d	1,267	500	6,33	33	44
0,7860	m	1,230	501	6,30	36	36
0,7965	m	1,213	403	6,30	56	56
0,8377	ff	1,154	502	6,31	105	116
0,9114	m	1,061	404	6,32	100	80
0,9185	mf	1,053	600 503	6,32 6,30	48 36	80 36
0,9340	mf	1,035	601	6 32	56	56

Essendo 441 10^{-24} gr. il peso assoluto della molecola dell'idrossido di stronzio ottoidrato, soltanto ammettendo che la cella elementare contenga una molecola di questo, si può calcolare un valore della densità corrispondente a quello sperimentale.

Il valore calcolato in base alle costanti reticolari su indicate risulta infatti 1,85, mentre quello sperimentale indicato nella letteratura è, solo leggermente superiore (1,885).

Risulterebbe perciò che la cella elementare contiene una molecola $Sr(OH)_2.8H_2O$. Per stabilire che tale cella non abbia un lato di base od una altezza *n* volte maggiore di quelli determinati coi metodi delle polveri e del cristallo rotante e che quindi non contenga un numero multiplo di molecole, abbiamo calcolato in base a dette costanti reticolari, le lunghezze d'onda delle riflessioni più interne del fotogramma di Laue. Per nessuna di queste, come risulta dall'ultima colonna della tabella N, 1, si calcola una lunghezza d'onda inferiore a quella minima che l'anticatodo di tungsteno può emettere alla tensione usata ossia 0,17 Å.

La presenza nel fotogramma della faccia (841) che per un Laue centrato corrisponderebbe ad una lunghezza d'onda vicina a quella limite può essere dovuta alla leggera scentratura del cristallo. Infatti delle 8 faccie corrispondenti (841), (481), ($\bar{8}$41), (8$\bar{4}$1), ($\bar{8}\bar{4}$1), ($\bar{4}$81), (4$\bar{8}$1), ($\bar{4}\bar{8}$1) solo compaiono nel fotogramma quelle che appartengono a due quadranti.

Vengono così confermate anche dal metodo di Laue le costanti reticolari trovate con il metodo delle polveri e del cristallo rotante.

Discussione della distribuzione atomica.

Dal fotogramma di Laue risulta, come si è già accennato, che l'idrossido di stronzio ottoidrato appartiene ad una delle tre classi a maggiore simmetria del sistema tetragonale. Tenuto pure presente che la cella elementare contiene una sola molecola, il numero dei tipi di struttura possibili risulta limitato. L'osservazione delle intensità sperimentali delle macchie di Laue e del cristallo rotante forniscono inoltre dei dati importanti per la determinazione delle disposizioni degli atomi nel reticolo.

Disponendo i tre assi cartesiani paralleli agli spigoli della cella elementare e ponendo l'origine nel centro dell'atomo di stronzio, la posizione di questo è espressa dalle coordinate (000). Supponendo inizialmente che le 8 otto molecole di acqua di cristallizzazione occupino posizioni equivalenti nel reticolo, e trascurando per ora gli atomi di idrogeno, che non possono influire in modo sensibile sull'intensità delle riflessioni singole, la disposizione degli otto atomi di ossigeno deve corrispondere ad una delle tre ipotesi :

A)	(0 u v);	(0 -u v);	(0 -u -v);	(0 u -v)
	(u 0 v);	(-u 0 v);	(-u 0 -v);	(u 0 -v).
B)	(u u v);	(u -u v);	(-u u v);	(-u -u v).
	(u u -v);	(u -u -v);	(-u u -v);	(-u -u -v).
C)	(1/2 u v);	(1/2 -u v);	(u 1/2 v);	(-u 1/2 v)
	(1/2 u -v);	(1/2 -u -v);	(u 1/2 -v);	(-u 1/2 -v).

Se si osserva l'intensità delle macchie dei fotogrammi di Lane, si nota che le zone interne di questi, che corrispondono a riflessioni aventi una lunghezza d'onda $\eta\lambda$ minore di 0,40 Å, e per le quali il terzo indice è uguale ad uno, appaiono costituite da punti tutti di intensità poco diverse regolarmente decrescenti con la lunghezza d'onda.

Astraendo per ora dall'influenza dei due ossidrili, si osserva che il fattore di struttura di tali faccie diventa costante, supponendo per qualsiasi delle ipotesi: *A*) *B*) e *C*) che v possegga un valore eguale a 0,25.

Infatti, per tutte le faccie a terzo indice dispari, estendendo la sommatoria alle sole m molecole di acqua, risulta per $v = 0,25$:

$$\Sigma_{1_s}^{m} N_s e^{-z\pi n(hx_s + Ky_s + lz_s)} = 0$$

e quindi diventa, astraendo dall'azione degli ossidrili, il fattore di struttura eguale ad una costante.

Consideriamo ora le zone del fotogramma di Laue costituite da riflessioni dovute a lunghezze d'onda $\eta\lambda < 0,40$ Å.

Disponiamo solo di poche zone che soddisfino a questi requisiti e soltanto di quelle formate rispettivamente dalle faccie (6 n 1), (7 n 1), (8 n 1), dove n è un numero intero qualsiasi. Mentre la zona (7 n 1) presenta riflessioni molto deboli, lo stesso non accade per la (6 n 1) e la (8 n 1). Per quest'ultima zona risultano forti le macchie (821) e (841) mentre sono impercettibili le (811) e (831).

Le ipotesi più probabili da noi considerate per la posizione dei gruppi ossidrili, compatibili con la simmetria cristallografica, sono quelle definite dalle seguenti coordinate:

a)	(1/2 1/2 p);	(1/2 1/2 -p);
b)	(1/2 0 0);	(0 1/2 0);
c)	(1/2 1/2 0);	(1/2 1/2 1/2);
d)	(1/2 0 1/2);	(0 1/2 1/2);
e)	(0 0 1/2);	(1/2 1/2 1/2);
f)	(0 0 1/2);	(1/2 1/2 0).

Le ipotesi *c*), *d*), *e*), *f*), sono a priori da scartarsi perchè portano per le faccie aventi tre indici dispari, ad intensità che sono in contrasto con quelle sperimentali.

Nella tabella N. 5 sono raccolti i valori dei fattori di struttura S, secondo le varie ipotesi, per le faccie a terzo indice eguale ad uno, supponendo però sempre che il valore v, che definisce la terza coordinata degli ossigeni dell'acqua di cristallizzazione, sia sempre eguale a 0,25.

TABELLA V.

h k l	S calcolato per la struttura:					
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
2m n 1	36 — 20 Cos 2πp	36	36	36	36	16
2m 2n 1	36 + 20 Cos 2πp	56	36	16	16	36
m n 1	36 + 20 Cos 2πp	16	36	56	56	36
m 2n 1	36 — 20 Cos 2πp	36	36	36	36	16

Per gli indici m ed n si possono porre, nella tabella N. 5 dei numeri interi dispari qualsiasi.

Dai valori di questa tabella risulta che tenendo fissa la precedente ipotesi per quel che riguarda la posizione delle molecole di acqua, la ipotesi *b*) è l'unica che non è in disaccordo con le osservazioni del fotogrammi di Lane. Infatti l'intensità sperimentale delle macchie di Laue è approssimativamente proporzionale a

$$K \frac{S^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l_2 a^2/c^2}}$$

dove s è il fattore di struttura e k è un fattore, dipendente sopratutto dalla intensità primaria e quindi dalla lunghezza d'onda della riflessione considerata, decrescente fortemente col decrescere di questa da 0,40 Å al λ minimo.

Viene così giustificata la maggiore intensità delle faccie (821) e (841) rispetto alle (811) e (431) e la intensità minore della zona (7 n 1) rispetto alla (6 n 1).

Per determinare le coordinate che definiscono esattamente la posizione delle molecole di acqua nel reticolo abbiamo supposto che gli

atomi di ossigeno occupino la posizione indicata in *B*). Che l'ipotesi *A*) sia meno probabile appare, oltre che dal calcolo del fattore di struttura, anche dalla peggiore utilizzazione dello spazio reticolare che ne consegue e dalla intersezione che si verificherebbe tra le sfere di azione degli ossigeni dell'ossidrile e dell'acqua. La ipotesi *C*) è per le stesse ragioni pure incompatibile con una posizione degli ossidrili definita dall'ipotesi *b*).

Per determinare il valore del parametro *u* e per confermare quello del parametro *v*, abbiamo osservato le intensità sperimentali di appositi fotogrammi, ottenuti col metodo del cristallo rotante facendo eseguire alle faccia (001) e (100) soltanto delle piccole rotazioni, per ottenere dei fotogrammi che contengano soltanto delle riflessioni di ordine superiore dei piani considerati e siano il più possibile esenti da riflessioni d'altre faccie del cristallo.

Tabella VI.

h k l	I	$\frac{S}{n}$ calcolato per u =					
		0,33	0,31	0 30	0,29	0,25	0,20
100	mf	4	16	11	17	26	44
200	m	8	1	8	8,5	12	2
300	f	39	36	33	30	12	4
400	mf	4	15	20	25	34	16
500	d	1	8	8,5	6	7	17

Nella tabella N. 6 e N. 7 sono raccolti i diversi valori di $\frac{S}{n}$ per i diversi valori dei parametri *u* e *v*, rispettivamente per le riflessioni di ordine *n* delle faecie (001) e (100), e sono confrontati con le intensità medie risultanti da vari fotogrammi. Si osserva il miglior accordo per $v = 0{,}25$, valore che evevamo già supposto dal solo esame dei fotogrammi di Laue, mentre per il parametro *u* il miglior accordo tra intensità osservate ed $\frac{S}{n}$ si avrebbe per valori compresi tra 0,29 e 0,30.

MASCARELLI L. — Contributo alla conoscenza del difenile e dei suoi derivati (e dei dinaftili, ecc.). - Nota IV. Considerazioni sul grande numero di antipodi ottici privi di atomi asimmetrici, che ne possono derivare.

Nelle Note precedenti (¹), ho discusso le condizioni di sostituzione che, nella serie dei derivati del difenile, delle monofenilnaftaline e dei dinaftili, possono dare origine a molecole strutturalmente asimmetriche e perciò scindibili in antipodi ottici.

Le conclusioni principali a cui sono giunto si possono compendiare nella Tavola:

È evidente che quanto più le molecole si vanno complicando in seguito all'aggiunta di sostituenti, i quali molto spesso nel caso nostro apportano un accrescimento del numero degli elementi di asimmetria, tanto più deve diminuire il numero delle condizioni necessarie a generare la dissimmetria molecolare. Per questo appunto la Tavola *A* mette subito in evidenza che nei varî prodotti in essa considerati, le modificazioni da apportarsi alla molecola per renderla asimmetrica vanno diminuendo rispetto a quelle occorrenti pel difenile. È perciò facile prevedere che per i derivati delle due mono-fenil-naftaline e dei tre dinaftili si avrà un numero molto maggiore di composti a molecola asimmetrica che non per i derivati del difenile stesso, il quale, fra i prodotti presi qui in esame, richiede, appunto per la sua costituzione simmetrica, il maggior numero di condizioni concomitanti per dare composti asimmetrici.

Ciò nullameno i derivati del difenile capaci di avere molecole asimmetriche possono essere abbastanza numerosi, come non è difficile prevedere se si tien conto dei dati riportati nella Tavola *A*.

Nella Nota III feci un raffronto delle condizioni di asimmetria delle mono-fenil-naftaline e dei dinaftili rispetto a quelle del difenile, prendendo particolarmente in esame l'influenza che hanno le sostituzioni nelle posizioni 2- 6- 2'- 6' e secondariamente in 3- 5- 3'- 5'.

Se ci proponessimo ora di completare questo studio e cioè di prendere in considerazione tutte le possibili sostituzioni, singole o multiple che si possono effettuare in qualsiasi posizione delle molecole in esame, e se volessimo tosto riconoscere se la molecola che ne risulta è o no asimmetrica, il computo diverrebbe assai complesso.

(¹) Questa Gazzetta (Nota III), 58, II, 791 (1928).

ottoidrato sia effettivamente quella che corrisponde alla ipotesi *B*) per quel che riguarda la posizione dell'acqua di cristallizzazione e all'ipotesi *b*) per quel che riguarda gli ossidrili.

In figura è rappresentata schematicamente la cella elementare con la posizione che vengono ad occupare gli atomi di stronzio e di ossigeno secondo la su esposta struttura.

Mi riservo di riferire in una prossima nota su alcune considerazioni generali sulla costituzione degli idrati, che vengono a trovare una conferma nelle strutture reticolari dell'idrossido di stronzio ottoidrato.

RIASSUNTO.

1) L'idrossido di stronzio ottoidrato cristallizza nel sistema tetragonale e possiede una cella elementare avente un lato $a = 6{,}41$ Å, una altezza $c = 5{,}807$ Å, un $c/a = 0{,}906$ ed un volume di $238\ 10^{-24}$ cmc., contenente una molecola $Sr(OH)_2 8H_2O$. La densità calcolata risulta 1,85.

2) Sono state discusse le possibili distribuzioni degli atomi nel reticolo. Viene proposta la struttura definita dalle coordinate seguenti:

Ione stronzio bivalente (000).
Ossigeno dell'ossidrile (½ 0 0); (0 ½ 0).

Ossigeno dell'acqua di cristallizzazione:

(u u v) (u -u v) (-u u v) (-u -u v)
(u u -v) (u -u -v) (-u u -v) (-u -u -v).

3) I valori dei parametri che definiscono le posizioni dell'ossigeno dell'acqua di cristallizzazione risultano in base al calcolo del fattore di struttura vicini rispettivamente a 0,25 per *v* ed a 0,29-0,30 per *u*.

Milano. — **Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico.**

La nomenclatura dei composti inorganici.

La Commissione per la riforma della nomenclatura dei composti inorganici istituita presso l'Unione Internazionale di Chimica Pura ed Applicata, ha deciso di portare a eonoscenza degli studiosi una serie di proposte sulle quali i rappresentanti dei vari Paesi si sono messi di accordo nelle discussioni svoltesi in occasione delle ultime conferenze di Washington (1926), Varsavia (1927) dell'Aja (1928).

Aderendo al voto espresso dal Consiglio dell'Unione internazionale, pubblichiamo tali proposte.

Eventuali osservazioni potranno essere inviate al Comitato Nazionale di Chimica (*Roma* (101) - *Via IV Novembre, 154*) il quale ne curerà la trasmissione alla Segreteria Generale dell'Unione, perchè possono èssere esaminate nella prossima Conferenza internaz. (Liegi, 1930).

I. - Ordinamento dei composti inorganici nelle tabelle e negli indici dei periodici.

A) — Le formule dei composti inorganici saranno disposte secondo l'ordine alfabetico dei simboli e secondo il numero crescente degli atomi di ciascun elemento, come già è in uso nel ***Formula Index*** dei Chemical Abstracts:

AgF	Ag_2O_4S	$AuBr_3$
AgI	Ag_2S	$AuCl_3$
$AgNO_3$	Ag_3S_3Sb	BI_3
AgN_3	Ag_3Sb	$BaCl_2$
Ag_2CrO_4	$Ag_4C_8N_8W$	$BrHO_3$
Ag_2MoO_4	$AlCl_3$	Br_2Ca

Anche la seconda lettera di alcuni simboli, serve per la classifica; così: Ag_3S_3Sb va messo prima di Ag_3Sb, $AlCl_3$ prima di $AlBr_3$, BJ_3 prima di $BaCl_2$, ecc.

Per il fosforo, il fluoro, il boro e l'iodio rimangono fissati i simb ol P, F, B, I, senza la seconda lettera che per molto tempo è stata ad essi attribuita, e per il wolframio dovrà sempre usarsi W invece di Tu. Per alcuni elementi esistono almeno due simboli: Ar-A, Xe-X, Em-Rn, Cp-Lu, Tu-Tm, Gl-Be, Cb-Nb. La scelta del simbolo da adottarsi rimane

affidata ad un Comitato composto dei signori: Crane, Fichter, Greenaway, Jorissen, Parravano, Urbain.

B) — Mentre le formule permettono di compilare indici che hanno carattere di universalità, i nomi dei composti dànno invece un indice per ogni lingua. Negli indici per nomi si è deciso di ordinare i sali mettendo prima il nome del metallo o ione positivo e disponendo quindi alfabeticamente i nomi delle parti negative. Per es.:

Argento	ioduro	Rame	cloruro
»	solfato	»	tartrato
»	tartrato	»	xantato

II. – Indicazione della valenza degli elementi.

Per indicare la valenza oggi si adoperano desinenze (oso, ico), e prefissi (proto, sesqui, bi, deuto, ecc.). spesso poco chiari ed ambigui. Così la desinenza *ico*, se designa il più delle volte una forma importante della serie considerata, non fornisce però nessuna indicazione circa il grado di valenza, come succede negli esempi seguenti

Cloruro	potassico	ClK	Valenza	1
»	mercurico	Cl_2Hg	»	2
»	ferrico	Cl_3Fe	»	3
»	stannico	Cl_4Sn	»	4
Acido	permanganico	MnO_4H	»	7 ecc.

Si è pertanto deciso di indicare la valenza o col numero stesso che ne designa il grado o con l'aggettivo *valente* preceduto da un prefisso numerale.

La indicazione si omette nel caso dei metalli per i quali non è possibile equivoco, come K, Rb, Cs, Li, Na, Ca, Sr, Ba, Pb, Be, Mg, Zn, Cd, Al, Ga, Ag, Rh, Th, ecc. Per es.:

Cloruro di litio	$ClLi$
» di bario	Cl_2Ba
» di ferro-II o cloruro di ferro bivalente . .	Cl_2Fe
» di stagno-IV o cloruro di stagno tetravalente	Cl_4Sn
Solfuro di antimonio-III	S_3Sb_2
Ossido di ferro-III	O_3Fe_2
» di piombo-IV	O_2Pb

Insieme con questi nomi di valenza si possono prendere in considerazione alcuni nomi che si possono derivare delle formule, come, ad es., pentacloruro di fosforo per Cl_5P, trisolfuro di antimonio per S_3Sb_2.

III. - Scrittura delle formule.

I latini hanno deciso di scrivere le combinazioni saline cominciando sempre dall'elemento o dal gruppo elettronegativo, conformandosi così all'ordine col quale i nomi dei sali vengono enunciati nella lingua parlata:

Solfato di potassio	SO_4K_2
Cloruro di potassio	ClK
Solfuro di piombo	SPb

Gli anglo-sassoni invece continueranno a scrivere e pronunciare come ora fanno in senso inverso:

Zinc sulfate	$ZnSO_4$
Lead sulphide	PbS

Per le combinazioni fra metalloidi è stato fissato il seguente ordine di negatività crescente:

Si, C, Sb, As, P, N, Te, Se, S, I, Br, Cl, F, O.

Anche le formule degli idracidi, degli idrossidi e degli ossidi saranno adattate al nuovo sistema e saranno scritte conformemente all'ordine che si segue nel linguaggio parlato:

Acido cloridrico	ClH	Acido telluridrico	TeH_2
Idrossido di sodio	HONa	Ossido di piombo	OPb

Ossido di manganese-IV o biossido di manganese O_2Mn

Le combinazioni fra metalli e le leghe saranno designate mediante le proporzioni atomiche dei singoli costituenti scritti in ordine alfabetico:

IV. – **Nomi di acidi ossigenati derivati da metalloidi e da certi metalli.**

* $ClOH$	acido	ipocloroso	$S_5O_6H_2$	acido	pentationico
* $BrOH$	»	ipobromoso	* NOH	»	iponitroso
* IOH	»	ipoiodoso	* NO_2H	»	nitroso
* ClO_2H	»	cloroso	* NO_3H	»	nitrico
* BrO_2H	»	bromoso	* PO_2H_3	»	ipofosforoso
* IO_2H	»	iodoso	* PO_3H_3	»	fosforoso
* ClO_3H	»	clorico	* AsO_3H_3	»	arsenioso
* BrO_3H	»	bromico	* PO_4H_3	»	fosforico
* IO_3H	»	iodico	* AsO_4H_3	»	arsenico
* ClO_4H	»	perclorico	PO_3H	»	metafosforico
* BrO_4H	»	perbromico	AsO_3H	»	metarsenico
* IO_4H	»	per iodico	$P_2O_7H_4$	»	pirofosforico
* SO_3H_2	»	solforoso	* BO_3H_3	»	borico
* SeO_3H_2	»	selenioso	* CO_3H_2	»	carbonico
* TeO_3H_2	»	telluroso	* SiO_3H_2	»	silicico
* SO_4H_2	»	solforico	SiO_4H_4	»	ortosilicico
* SeO_4H_2	»	selenico	* TiO_3H_2	»	titanico
* TeO_4H_2	»	tellurico	* CrO_4H_2	»	cromico
$S_2O_3H_2$	»	tiosolforico	* MnO_4H	»	permanganico
$S_2O_8H_2$	»	persolforico	* MnO_4H_2	»	manganico
$S_2O_6H_2$	»	ditionico	* MoO_4H_2	»	molibdico
$S_3O_6H_2$	»	tritionico	* WO_4H_2	»	tungstico
$S_4O_6H_2$	»	tetrationico	* OsO_4H_2	»	osmico

L'asterisco indica gli acidi la cui denominazione deve considerarsi definitiva.

Anidride	solforosa	SO_2
»	solforica	SO_3
»	silicica	SiO_2
»	fosforica	P_2O_5 ecc.

I composti solforati corrispondenti sono le solfoanidridi:

Solfoanidride	fosforica	S_5P_2
»	fosforosa	S_3P_2

In ambedue i casi può adoperarsi anche la denominazione generale, per es.: ossido di fosforo-V o pentossido di fosforo; solfuro di fosforo-III o trisolfuro di fosforo.

V. - Nome dei sali.

Vengono conservate le desinenze *ato* ed *ito* per i sali degli acidi ossigenati la cui desinenza è rispettivamente *ico* od *oso*, la desinenza *uro* per i sali degli idracidi.

Sali acidi. — Per indicare che un sale è acido si aggiungerà la parola acido, oppure diacido, triacido ecc., dopo il termine generico del sale a seconda che nella formula restano uno, due o più atomi di idrogeno non sostituiti da metallo:

SO_4HK	solfato acido di potassio	PO_4H_2Na	fosfato	diacido di sodio
SO_3HK	solfito » »	$(PO_4H_2)_2Ca$	»	diacido di calcio
$(PO_4)_2Ca_3$	fosfato di calcio	$(PO_4H_2)_3Al$	»	diacido di alluminio
PO_4HCa	fosfato acido di calcio			

L'acidità viene calcolata dalla formula dell'acido e non da quella del sale; perciò i sali PO_4H_2Na e $(PO_4H_2)_2Ca$ si chiameranno entrambi fosfati diacidi.

Sali ultra-acidi. — Esistono sali come F_2HK, $(CH_3.CO_2)_3H_2K$, $(SO_4)_2H_3K$ ecc. Il modo migliore per indicarli è di chiamarli: fluoruro di potassio fluoridrico, acetato di potassio diacetico, solfato acido di potassio solforico, il che ricorda la loro composizione: $FK.FH$, $CH_3.CO_2K.2CH_3.CO_2H$, $SO_4HK\text{-}SO_4H_2$.

VI. - Le parole: " acido e basico ".

L'uso di chiamare un acido mono-bi- o tri-basico, e viceversa una base mono-bi- o tri-acida è illogico.

È stato quindi deciso di riservare agli acidi le espressioni monoacido, biacido ecc., e alle basi le altre monobasica, bibasica, ecc., e di adoperarle sia come aggettivi, sia come sostantivi. Così, per es., si dirà che l'acido cloridrico è monoacido, il solforico biacido, il fosforico triacido, il ferrocianidrico tetracido ecc., e che essi sono rispettivamente un monoacido, un biacido, ecc.

Così pure si dirà che la potassa è monobasica, la barite è bibasica, l'idrossido di ferro-III è tribasico. Le espressioni sostantivali monobase, bibase, tribase, ecc., non esistono, ma non si avrebbe nessun inconveniente ad introdurle.

VII. – L'acqua nei composti.

È stato deciso che i composti metallici, come HOK, $(OH)_2Ba$, $(HO)_3Al$ ecc., si chiamino idrossidi, e che il termine idrato sia riservato alle combinazioni come $Cl+nH_2O$, $SO_4M_2+nH_2O$ nelle quali non si ha motivo di ammettere un legame più intimo per l'acqua. Le due espressioni possono anche sovrapporsi: $(OH)_2Sr.8H_2O$ è l'ottoidrato dell'idrossido di stronzio, ed $(OH)_2Ba.H_2O$ è il monoidrato dell'idrossido di bario.

VIII. – Composti complessi.

La Commissione ha ritenuto che sia necessario dare un ordine ai radicali e alle molecole negli ioni complessi, ed inoltre ha proposto che la valenza dell'atomo centrale sia indicata con numeri romani invece che con le desinenze o (oso) ed i (ico). Le decisioni definitive restano però subordinate alle osservazioni che potranno essere fatte. Le proposte che sono state avanzate sono qui riassnnte.

Si possono distinguere quattro categorie di complessi:

1) a ione negativo complesso e ione positivo semplice;

2) a ione negativo semplice e ione positivo complesso;

3) a ioni negativi e positivi complessi;

4) non elettroliti.

Nelle prime tre categorie, lo ione negativo si enuncia per primo, e quello positivo per secondo, ciascuno con eventuali prefissi di numero· Nella scrittura si separano i nomi* dei diversi gruppi con lineetta, e nelle formule si scrivono i costituenti del complesso dopo il simbolo del metallo centrale, dall'alto in basso o da sinistra a destra. Gli ioni complessi vengono messi fra parentesi quadre.

1) *Ione complesso negativo.* — Si comincia col nome del metallo centrale (eventualmente con la valenza che esso esercita) e si enunciano poi le molecole intere con la desinenza *o* (ammonio, aquo) sistemandole in ordine crescente di massa, e quindi i radicali negativi classificati nello stesso ordine e con la stessa desinenza *o* (nitro, cloro, ecc.), meno l'ultimo al quale si dà la desinenza di un sale (cloruro, nitrato, ecc.). In ultimo si enuncia lo ione positivo, o con la desinenza *ico,* o facendola precedere dalla preposizione di:

$[Cr(NH_3)_2(NO_2)_4K]$	Cromo-III-diammonio-tetranitrito potassico (o di potassio)
$\left[Cr \begin{matrix} NH_3 \\ H_2O \\ Cl_3 \\ NO_2 \end{matrix}\right]Na$	Cromo-III-ammonio-aquo-tricloronitrito di sodio.
$[Ir(H_2O)(OH)(C_2O_4)_2]HK$	Iridio-III-aquo-idrosso-diossalato acido di potassio (o monopotassico monoacido).
$IrCl_6K_2$	Iridio-IV-esacloruro dipotassico.

2) *Ione complesso positivo.* — Si enuncia prima lo ione negativo semplice, e poi il metallo del complesso seguito dai radicali negativi e dalle molecole intiere disposti gli uni e le altre per ordine crescente di massa, con la desinenza *o*, salvo l'ultimo radicale che prende la desinenza *ico*. Per indicare l'acqua, nel caso che questa sia l'ultima molecola da enunciare, si usa la parola *idrico :*

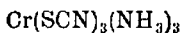
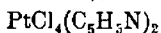
$Cl_2[CrCl(NH_3)_5]$	Dicloruro di cromo-III-cloro-pentammonico.
$Cl_2\left[Cr \begin{matrix} Cl \\ (NH_3)_4 \\ H_2O \end{matrix}\right]$	Dicloruro di cromo-III-cloro-tetrammonio idrico.
$Cl[CrCl_2(H_2O)_4]$	Cloruro di cromo-III-dicloro-tetraidrico.
$Cl[IrCl_2(H_2O)(C_5H_5N)_3$	Cloruro di iridio III-dicloro-aquo-tripiridico.

Soltanto per gli ioni complessi positivi, Del Campo (Spagna), ha proposto di enunciare il nome del metallo in ultimo. Si arriva così ad espressioni molto chiare :

Dicloruro di cloro-pentamina-cromo-III
» di cloro-tetrammonio-aquo-cromo-III
Cloruro di dicloro-tetraquo-cromo-III
» di dicloro-aquo-tripiridino-iridio-III.

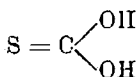
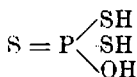
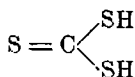
3) Nel caso di combinazioni con anione e catione complessi si uniranno le denominazioni dei due ioni :

$\left[Co \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (NO_2)_4 \end{matrix}\right]\left[Cr \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right]$	Cobalto III-diammonio-tetranitrito di cromo III-dinitrito-tetrammonico, o, secondo Del Campo, cobalto III-diammonio-tetranitrito dinitrito tetrammonio-cromo III.

4) I non elettroliti si scriveranno ed enuncieranno nell'ordine seguente: metallo, radicali negativi, molecole intere, dando all'ultima la desinenza di un nome:

$Cr(SCN)_3(NH_3)_3$ Cromo III-trisolfocianato-triammonico.
$PtCl_4(C_5H_5N)_2$ Platino IV-tetracloro-dipiridina.

IX. – Composti solforati inorganici.

a) Per i composti di natura acida (ed eventualmente per i loro eteri) nei quali si può supporre che lo zolfo sostituisca l'ossigeno, si è deciso che quando lo zolfo è unito con doppio legame all'atomo centrale, lo si enuncierà con la parola *tione* e se con legame semplice con la parola *tiolo*. Se lo zolfo sostituisce gli atomi di ossigeno, si impiegherà unicamente il prefisso *tiolo,* non potendovi essere incertezza sul posto in cui è avvenuta la sostituzione:

$S = C\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ acido tione-carbonico

$S = P\begin{matrix} SH \\ SH \\ OH \end{matrix}$ acido-tione-ditiol fosforico

$S = C\begin{matrix} SH \\ SH \end{matrix}$ acido tritiol-carbonico

b) Nella serie tionica, la Commissione ha proposto il mantenimento dei nomi di tri, tetra, penta-tionico.

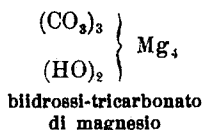
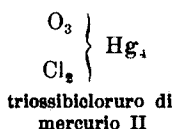
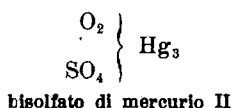
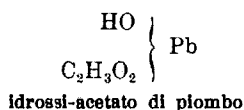
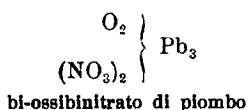
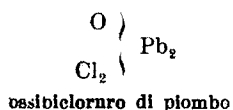
c) È stato proposto di adottare in modo definitivo i nomi: tiosolforico e tiosolfato, invece di: iposolforoso e iposolfito relativi a $S_2O_3H_2$ e $S_2O_3M_2$. Resta così disponibile il nome: iposolfito. Esso è già impiegato correntemente in America per l'idrosolfito. Questa modificazione è stata lasciata in sospeso e sarà regolata insieme a quella dei solfoxilati

I solfidrati SHM dovranno essere chiamati: solfuri acidi.

X. – Sali basici.

a) Esistono composti basici di vari tipi, come: $Cl_2Pb.OPb$; $(NO_3)_2Pb.2OPb$; $(C_2H_3O_2)_2Pb, (OH)_2Pb$; $SO_4Hg, 2OHg$; $(NO_3Mg)_3,OH)_2Mg$ ecc., che sono designati con nomi variabili: ossicloruri, nitrati basici, solfati basici, carbonati basici, ecc.

La Commissione ritiene che non vi sarebbero inconvenienti a proporre per essi le notazioni e denominazioni seguenti:

$\left.\begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} Pb_2$	$\left.\begin{matrix} O_2 \\ (NO_3)_2 \end{matrix}\right\} Pb_3$	$\left.\begin{matrix} HO \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\} Pb$
ossibicloruro di piombo	bi-ossibinitrato di piombo	idrossi-acetato di piombo
$\left.\begin{matrix} O_2 \\ SO_4 \end{matrix}\right\} Hg_3$	$\left.\begin{matrix} O_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} Hg_4$	$\left.\begin{matrix} (CO_3)_3 \\ (HO)_2 \end{matrix}\right\} Mg_4$
bisolfato di mercurio II	triossibicloruro di mercurio II	biidrossi-tricarbonato di magnesio

E si potrà naturalmente scrivere: $(O_3.Cl_2)Hg_4$; $[(HO)_2(CO_3)_3]Mg_4$ ecc. Tuttavia nelle discussioni svoltesi a Copenhagen si è ritenuto che per il momento sia miglior partito accontentarsi di termini generali, come cloruri, nitrati, carbonati basici, accompagnati dalle formule rispettive.

Per mostrare la complessità del problema, basterà citare un nitrato basico fra i più semplici: il nitrato basico di bismuto. Questo composto di formula: $N_2O_5.O_3Bi_2$ può scriversi: $NO_2.BiO$ o NO_4Bi. Nel primo caso rappresenta un nitrato basico (ossinitrato) dell'acido nitrico ordinario; nel secondo, corrisponderebbe al fosfato normale: PO_4Bi e diventerebbe un sale normale di un ipotetico acido ortonitrico: NO_4H_3.

MALQUORI G. — I sistemi KCl-$FeCl_3$-H_2O e $AlCl_3$-$FeCl_3$-H_2O fra 0° e 60°.

Nei liquidi di attacco della leucite con acido cloridrico è presente ferro. Interessa pertanto stabilire se, e fino a che punto, questo ferro può essere trattenuto in soluzione mentre vengono portati a precipitazione i sali di potassio e di alluminio. A questo scopo, sono venuto eseguendo indagini sul sistema: HCl-KCl-$AlCl_3$-$FeCl_3$-H_2O (1).

Descrivo in questa Nota le isoterme a 0°, 25°, 35°, 60° del sistema: KCl-$FeCl_3$-H_2O, quella a 0° del sistema: $AlCl_3$-$FeCl_3$-H_2O, e i due rami delle isoterme a 40° e 60°, nei quali si ha come corpo di fondo $AlCl_3.6H_2O$. Lo studio dei rami di isoterme lungo i quali esiste come corpo di fondo il cloruro ferrico non ha nessun interesse nel caso in questione, perchè in pratica il cloruro di alluminio cristallizza da soluzioni che hanno un contenuto in ferro molto più basso di quello raggiunto nelle mie esperienze.

Le misure di solubilità sono state eseguite con i metodi ordinari, per l'identificazione dei corpi di fondo mi sono servito del metodo del resto.

I risultati sono riportati nelle tabelle 1, 2, 3, 4, 5 e nelle fig. 1, 2, 3, 4, 5.

(1) Questa Gazzetta, 57, 665 (1927).

TABELLA 1. — (Sistema $FeCl_3—KCl—H_2O$) **Isoterma a 0°**.

Composiz. della soluz.			Composiz. del resto			Fasi solide
KCl %	$FeCl_3$ %	H_2O %	KCl %	$FeCl_3$ %	H_2O %	
21,60	—	78.40	—	—	—	KCl
10,19	16,38	73,43	-	—	—	Cristalli misti
7,54	23,25	69,21	65.15	9,52	25,33	»
6,73	25,78	67,49	62,53	12,01	25,46	»
6,53	27,28	66.19	50,55	15,85	33,60	»
6,22	28,85	64,93	73,15	9,85	17,00	»
6,14	33.54	60,32	70,23	12,47	17,30	»
(1) 6,18	38,12	55,80	—	—	—	»
(11) 6,03	35,67	58,40	—	—	—	Cristalli misti + $2KCl.FeCl_3.H_2O$
2,85	38,55	58 60	33,54	46,61	19,85	$2KCl.FeCl_3.H_2O$
1,07	42,53	56,40	—	—	—	$2KCl.FeCl_3.H_2O$ + $FeCl_3.6H_2O$
—	42,66	57,34	—	—	—	$FeCl_3.6H_2O$

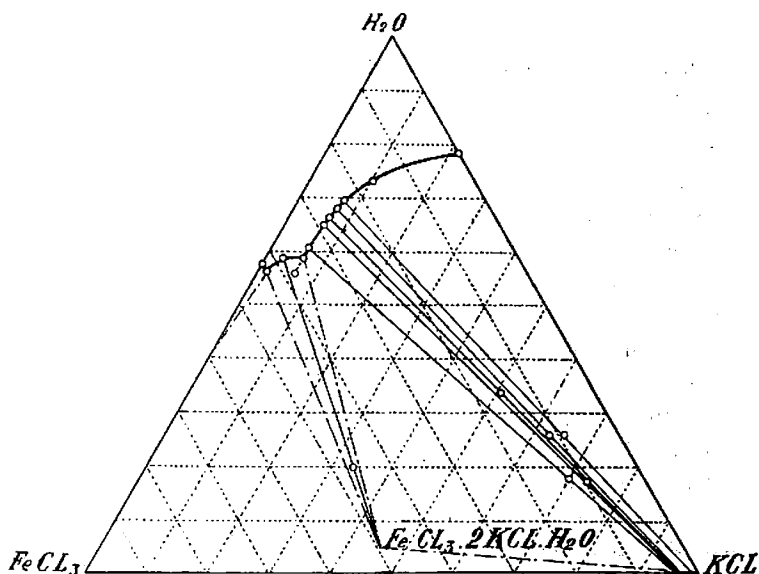



Fig. 1.

TABELLA 2. — (Sistema $FeCl_3$—KCl—H_2O) **Isoterma a 25°.**

Composiz. della soluz.			Composiz. del resto			Fasi solide
KCl %	$FeCl_3$ %	H_2O %	KCl %	$FeCl_3$ %	H_2O %	
26,02	—	73,98	—	—	—	KCl
17,40	14,90	67,70	73,08	4,73	22,19	»
14,99	22,14	62,87	79,83	5,09	15,08	»
12,26	27.27	60,47	91.40	2,29	6,31	»
11,97	35,88	52,15	—	—	—	KCl + $FeCl_3.2KCl.H_2O$
10,29	38,02	51,69	30,25	44,98	24,77	$FeCl_3.2KCl{\cdot}H_2O$
5,65	43,02	51,33	32.17	47,36	20,47	»
2,01	47,27	50 72	29,09	48,85	22,05	»
1,22	49,33	49,45	—	—	—	$FeCl_3.2KCl.H_2O$ + $FeCl_3.6H_2O$
—	49,76	50,34	—	—	—	$FeCl_3$ $6H_2O$

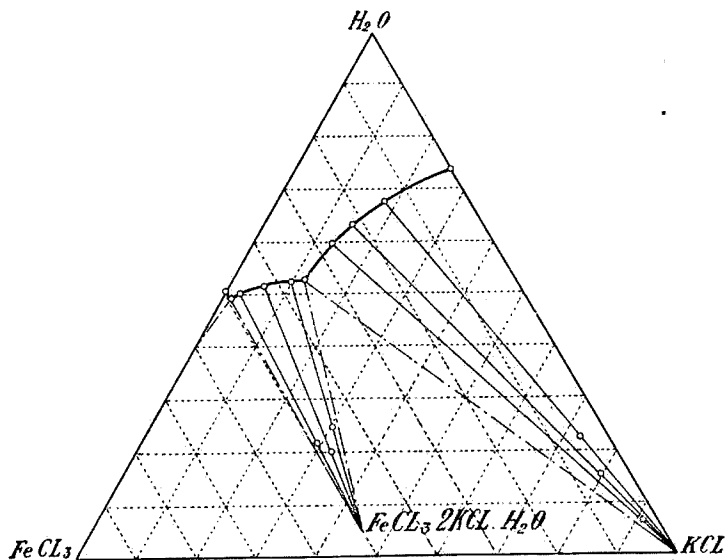



Fig. 2.

TABELLA 3. — (Sistema $FeCl_3$—KCl—H_2O) **Isoterma a 35°.**

Composiz. della soluz.			Composiz. del resto			Fasi solide
KCl %	$FeCl_3$ %	H_2O %	KCl %	$FeCl_3$ %	H_2O %	
27,80	–	72,20	—	—	—	KCl
20,21	10,91	68,88	72,80	3.75	23,45	»
16,82	20,12	63,06	-	—	—	»
14,02	29,21	56,77	62,73	12,80	24'47	»
13,11	34,44	52,45	58,01	16,53	25,46	»
13,31	36,02	50,67	—	—	—	KCl + $FeCl_3.2KCl.H_2O$
8,60	40,25	51.15	31,75	46.25	22,00	$FeCl_3.2KCl.H_2O$
5,05	45.94	49,01	23,87	47,81	28,32	»
3,52	49,57	46,91	27,53	49,21	23,26	»
2.35	57,53	40,12	20.21	54,03	25,76	»
2,21	65,81	31,98	28,85	56,03	15,12	»
1.65	73,03	25,32	—	—	—	$Fe_2Cl_6.5H_2O$ + $FeCl_3.2KCl.H_2O$
—	73,79	26,21	—	—	—	$Fe_2Cl_6.5H_2O$

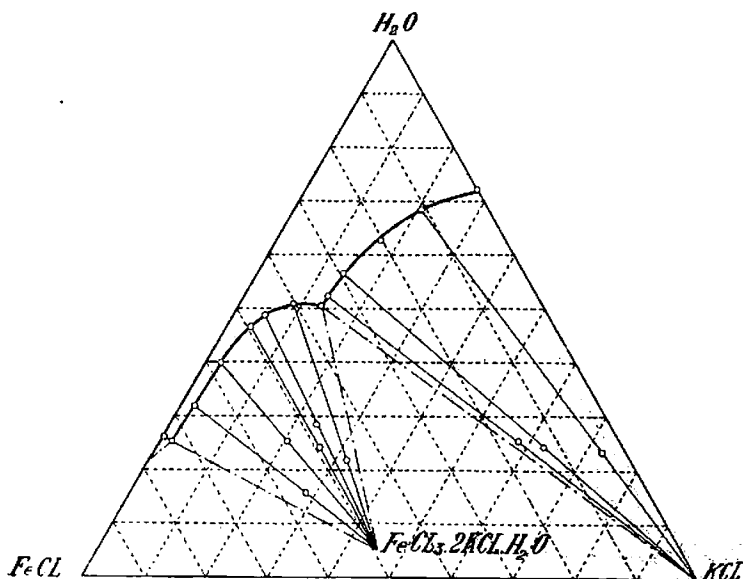



Fig. 3.

TABELLA 4. — (Sistema $FeCl_3$—KCl—H_2O) **Isoterma a 60°.**

Composiz. della soluz.			Composiz. del resto			Fasi solido
KCl %	$FeCl_3$ %	H_2O %	KCl %	$FeCl_3$ %	H_2O %	
31,30	—	68,70	—	—	—	KCl
16,30	28,73	54,99	62,87	12.42	24,71	»
14.41	36,78	48,81	—	—	—	KCl + $FeCl_3.2KCl.H_2O$
4,96	53,98	41,06	24,17	52,01	23.82	$FeCl_3.2KCl.H_2O$
3,10	61,70	35.20	23.12	55,68	21,20	»
2,25	74,08	23,67	10,77	69,62	19,61	»
1,90	77,13	20,97	—	—	—	$FeCl_3.2H_2O$ + $FeCl_3.2KCl.H_2O$
—	78,86	21,14	—	—	—	$FeCl_3.2H_2O$

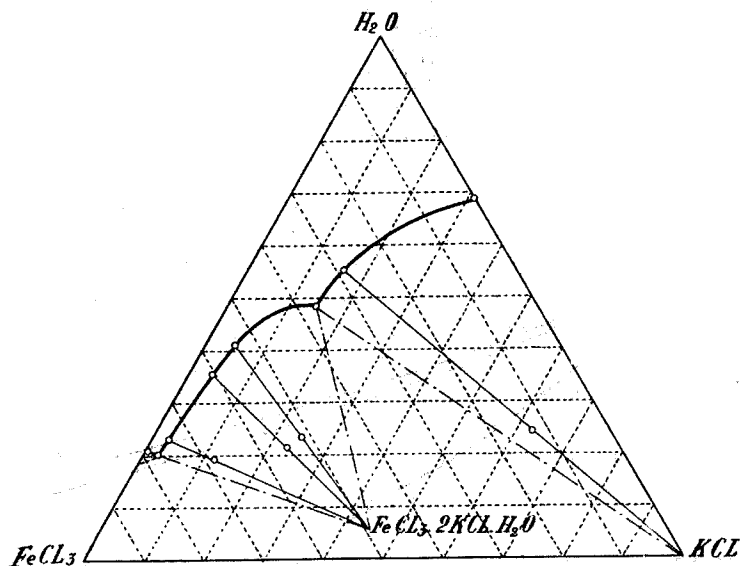



Fig. 4.

Tabella 5. — Sistema $AlCl_3—FeCl_3—H_2O$

Composizione della soluzione			Fasi solide
$FeCl_3$ %	$AlCl_3$ %	H_2O %	
		Isoterma a 0°.	
42,66	–	57,34	$FeCl_3.6H_2O$
38,12	3.33	58,55	»
31,92	7,81	60.27	»
27,40	11,55	61,05	»
26,30	12,21	61,49	$FeCl_3.6H_2O + AlCl_3.6H_2O$
15,93	17,28	64,79	$AlCl_3.6H_2O$
6,37	26,12	53,51	»
—	31,03	68,97	»
		Isoterma a 40°.	
—	31.63	68,37	$AlCl_3.6H_2O$
17,32	22.70	59,98	»
35,78	17.85	46,37	»
45,07	14 64	40,29	»
		Isoterma a 60°.	
—	31.73	68,27	$AlCl_3.6H_2O$
26,31	21,75	51,94	»
38,91	17,92	43.17	»

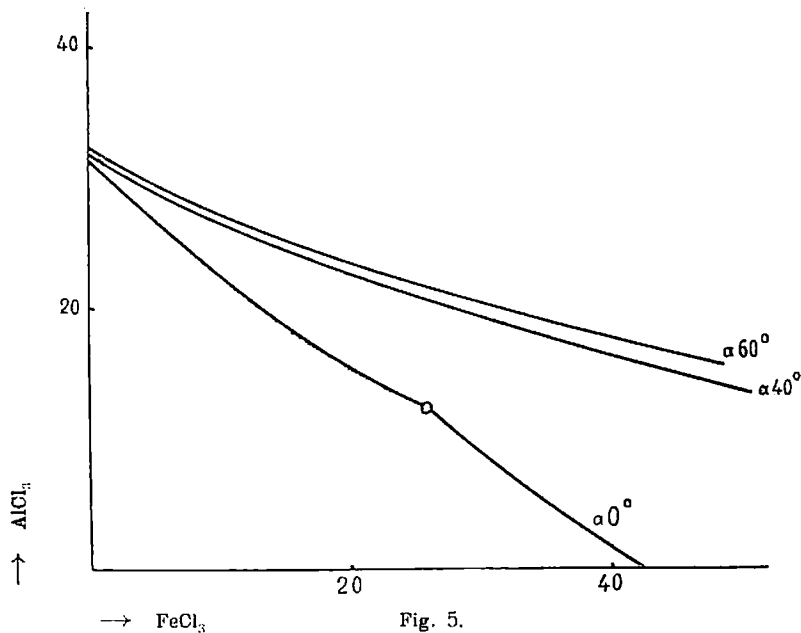



Fig. 5.

* * *

Hinrichsen e Sachsel [2], hanno studiato a 21° il sistema: $FeCl_3$-KCl-H_2O, ed hanno descritto un ramo di isoterma che parte dalla soluzione satura di cloruro potassico, e lungo il quale, fino a soluzioni contenenti 3,5 mol. di KCl e 3,7 mol. di $FeCl_3$ per 100 molecole di H_2O, esisterebbero in equilibrio con le soluzioni sature cristalli misti. A concentrazioni superiori di cloruro ferrico è presente come corpo di fondo il cloruro doppio: $FeCl_3.2KCl.H_2O$ la cui esistenza era già stata constatata in precedenza [3].

Le mie esperienze portano invece a risultati differenti, in quanto alle temperature di 25°, 35°, 60°, lungo i tratti di isoterma che vanno dalle soluzioni sature di cloruro potassico a quelle di KCl + $FeCl_3.2KCl.H_2O$, è presente come corpo di fondo sempre cloruro potassico puro.

Infatti alle temperature indicate, le soluzioni sature di KCl + $FeCl_3.2KCl.H_2O$ separate dal corpo di fondo, messe a contatto con cloruro potassico, e agitate a lungo in termostato, non variano praticamente di composizione; ed a sua volta il cloruro potassico separato da esse ed asciugato il più possibile per pressione fra carta da filtro, accusa all'analisi un contenuto in cloruro ferrico che non supera mai l'1 %. Date le condizioni in cui si opera, non è possibile attribuire questa piccola quantità alla esistenza di cristalli misti. Anche l'andamento delle linee di coniugazione stabilite con il metodo del resto, e il risultato della pratica industriale del processo Blanc portano alla stessa conclusione [4].

Cristalli misti sono invece possibili a 0°, giacchè come si rileva dalla fig. 1 le linee di coniugazione non terminano esattamente nel vertice KCl del triangolo; non è però possibile stabilirne con esattezza la composizione per il piccolo contenuto in ferro e per le difficoltà di una completa separazione dalle acque madri. (Le stesse difficoltà ha incontrato Clendinnen [5] nello studio del sistema NH_4Cl-$FeCl_3$-H_2O nel quale ha osservato a 25° e a 60° l'esistenza di cristalli misti anch'essi poveri di ferro).

Nella fig. 1 si osserva inoltre un piccolo tratto metastabile. La sua esistenza è stata accertata addizionando la soluzione (I) (isoterma a 0°

(2) Z. Phys. Chem., **50**, 81 (1905). (3) *Fritsche,* J. Prakt., **18**, 483 (1839); *Hensgen,* Ber., **11**, 1080 (1878); *Neumann,* Ber., **18**, 2890 (1885); *Walden,* Z. anorg. allgem. Chem., 7, 331 (1894). (4) Il cloruro di potassio si ottiene correntemente a una purezza del 99 %. (4) *N. Parravano,* Il centenario dell'alluminio. Giorn. Chim. Ind. Applicata, 9, 509 (1927). (5) J. Chem. Soc., **123**, 1338 (1923).

tab. I) con $FeCl_3.2KCl.H_2O$. La composizione è ritornata in quella della soluzione (II).

Dall'insieme delle esperienze risulta inoltre che il cloruro doppio: $FeCl_3.2KCl.H_2O$ è stabile a tutte le temperature considerate, e si separa solo da soluzioni assai ricche in cloruro ferrico, contrariamente a quanto asserisce Walden ([6]).

* * *

I rapporti di solubilità per il sistema $AlCl_3$-$FeCl_3$-H_2O sono più semplici in quanto due soli solidi sono presenti a 0°: $AlCl_3.6H_2O$ e $FeCl_3.6H_2O$. A 40° ed a 60°, le soluzioni fino alle concentrazioni in cloruro ferrico indicate nella tabella 5, hanno come corpo di fondo: $AlCl_3.6H_2O$.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

NASINI A. e ROSSI C. — Viscosità di miscele di gas rari. - (Nota I).

Il curioso fenomeno, osservato la prima volta dal Graham e confermato poi da vari Autori, di un massimo che in certi casi si presenta, nella curva che lega la viscosità di una miscela di gas con la percentuale dei propri componenti per ogni singola temperatura, è stato oggetto di analisi teoriche accurate.

Il massimo a cui abbiamo accennato si presenta di solito quando un gas molto leggero (idrogeno, elio), si trova in presenza di un gas più pesante; le ricerche teoriche in questo campo sono legate principalmente ai nomi di Maxwell, Puluj, Sutherland, Kuenen e Chapman ([1]).

Non tutte le varie formule proposte sono soddisfacenti ed anzi ultimamente M. Trautz ([2]) ha fatto notare come la formula esatta del Kuenen basata sull'ipotesi delle molecole sferiche, corretta per le costanti d'attrazione e per la « persistenza » delle velocità molecolari dopo l'urto, si riduce ad una formula di interpolazione. La formula generale ed

([6]) Loc. cit.

([1]) *Kuenen,* Die Eigenschaften der gasen. Akad, Verlagsgesellsch. 1919 Leipzig.
([2]) *Trautz* e *Narath,* Ann. d. Physik 79, I 637 (1926).

esatta data dal Chapman per molecole del tipo sferico simmetrico non è bene adatta al calcolo, ed ammette la conoscenza del coefficiente di diffusione molecolare: essa contiene pure una costante che si deve trarre dall'esperienza e che dipende dal campo di interazione molecolare.

La formula più esplicita e che meglio rappresenta il fenomeno, quantunque teoricamente non esatta, rimane ancora la formula di Puluj che assai bene rende conto dell'andamento delle curve ed ha il pregio di una geniale semplicità.

Essendo le teorie cinetiche della viscosità dedotte usualmente per gas monoatomici, lo studio dei gas rari presenta speciale interesse non solo per questa proprietà loro peculiare, ma anche perchè essi presentano uno svariato rapporto di masse e di viscosità, che ben si presta alla riprova delle deduzioni teoriche. In questa Nota saranno descritte le esperienze fatte su miscele di elio con Krypto, e delle prove preliminari sulle miscele elio-neo, e verranno in particolar modo discusse le formule dedotte in base alla teoria cinetica elementare (sfere elastiche).

PARTE SPERIMENTALE.

Il viscosimetro adoperato era simile a quello da noi precedentemente descritto ([3]) e così pure identico era il dispositivo di riempimento del viscosimetro.

Speciale attenzione doveva venir posta nella misura accurata di piccole quantità di gas (pochi decimi di cm.^{3}) e nella miscelazione dei gas componenti. L'apparecchio di misura (fig. 1), constava di una microburetta *A* graduata, saldata ad U ad un tubo di vetro calibro: ambedue i tubi erano collegati ad una boccia di livello a mercurio *C* e fissati entro una camicia ad acqua *F*. La microburetta, perfettamente calibrata, era collegata in cima con un capillare *D* che poteva essere introdotto nell'usuale cilindro pieno di mercurio per il prelevamento dei gas.

Dalla campanella di raccolta il gas veniva introdotto nella buretta sino alla quantità approssimativa necessaria: si aspirava allora, nel capillare, del mercurio sino al segno *d* (la buretta era calibrata tenendo conto del volume del capillare sino al segno). Manovrando opportunamente la boccia di livello si poteva portare il mercurio esattamente al segno *d*. Si poteva allora fare la lettura del livello del mercurio nei

([3]) *Nasini* e *Rossi*, questa Gazzetta 58, 433 (1928).

due tubi a mezzo di un catetometro, ed avere quindi i dati per le necessarie correzioni di temperatura e pressione. Era stata fatta una determinazione esatta della correzione di capillarità dovuta alla differenza di diametro tra l'interno della buretta e del tubo di confronto. Eseguita la misura il gas veniva spinto in una campanella e raccolto; nella stessa

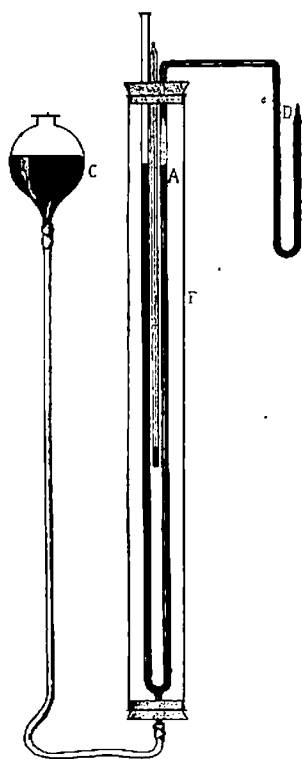
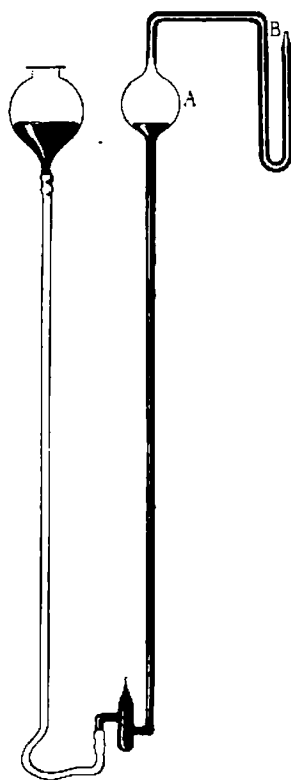



Fig. 1. Fig. 2.

campanella veniva raccolto anche il secondo gas. Date le piccole quantità di gas trattate, le campanelle di raccolta venivano perfettamente essiccate ed il mercurio fatto bollire dentro. Così pure il mercurio impiegato nelle diverse operazioni era essiccato e disareato al massimo possibile.

L'apparecchio di miscelazione (fig. 2), consisteva di una pipetta *A* terminante in un capillare *B*, e collegata con una boccia a livello attraverso il solito dispositivo per trattenere eventuali bolle d'aria nel mercurio. Dalla campanella il gas veniva introdotto nella pipetta A e

poi rimandato nuovamente nella campanella e così di seguito per venti o trenta volte. Il passaggio attraverso il capillare accelera maggiormente la diffusione di un gas nell'altro. Dalla campanella il gas poteva quindi venire introdotto nel viscosimetro seguendo il metodo già descritto. Non sarà mai abbastanza raccomandato, in questo genere di esperienze, avere un mercurio purissimo ed il viscosimetro perfettamente pulito e perfettamente secco: è conveniente di scaldare quanto più si può il viscosimetro sotto alto vuoto e tenerlo poi un giorno sotto vuoto in presenza di anidride fosforica, od attraverso un tubo raffreddato con aria liquida.

Le esperienze sono state eseguite col metodo della colonna spezzata [4] e si è potuto ottenere un'esattezza assai soddisfacente.

I valori di η sono stati calcolati per mezzo dei valori b ricavati dalla formula:

$$mg = ax + \frac{b}{t} \quad (1)$$

Infatti mg rappresenta la forza complessiva esercitata dal mercurio; dividendo per la sezione H del tubo, si ha la pressione corrispondente:

$$P = \frac{mg}{H} = \frac{ax}{H} + \frac{b}{Ht}$$

ove $\frac{ax}{H}$ rappresenta la pressione necessaria per vincere le forze di capillarità e $\frac{b}{Ht}$ quella che agisce per spostare i gas attraverso il capillare. Allora:

$$p = \frac{b}{Ht};$$

sostituendo nella formula nota:

$$\eta = \frac{\pi R^4 pt}{8lv} \quad \text{si ha:} \quad \eta = \frac{\pi R^4 b}{8lvH}$$

allora il rapporto delle viscosità dei due gas misurate con lo stesso apparecchio è:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{b_1}{b_2}$$

(4) *Kuenen*, Comm. Leiden Supp. 36, A. (1914).

Se uno dei gas è aria alla temperatura di t° C.:

$$\eta = \frac{b}{b_{a,t}} \eta_{a,t}$$

il valore di:

$$\frac{1}{b_{a,t}} \eta_{a,t}$$

che rappresenta una costante del viscosimetro è stato calcolato una volta per sempre per mezzo della formula (I): i valori ottenuti sono dati dalla seguente tabella:

Tabella I. — **Tempi di caduta nell'aria nei due sensi.**

Temp.	Tempi di caduta in secondi		$\frac{1}{b_a} . 10^6$	$\frac{1}{b_a} \eta_{a.26°,4}\ 10^9$	Valore medio di $\frac{1}{b_a} \eta_{a.26°,4}\ 10^9$
	1 segmento	2 segmenti			
26°,4	137.6	144,6	7619	1414	
»	137.8	145,2	7626	1415	1415
»	137,8	145,1	7621	1415	
26°,4	136,5	142,8	7649	1419	
»	136.5	142,9	7654	1420	1420
»	136,6	143,1	7653	1420	

ove, per la viscosità dell'aria a 26°,4 abbiamo preso il valore:

$$\eta_{a,26°,40} = 1856 \times 10^{-7}$$

Nelle tabelle seguenti (a, b, ecc.), sono riportati i valori singoli per ogni miscela: nella quarta colonna si hanno i valori di b riferentisi alla miscela; nella sesta colonna vi sono i valori delle viscosità per ogni temperatura, ottenuti dalla media di tre o quattro valori della quinta colonna:

Temper.	Temp. di caduta n secondi		b	$\eta.10^7$	Valore medio di $\eta.10^7$
	1 segmento	2 segmenti			
		TABELLA *a*). — I miscela 10,21 % Kr.			
26°	175,8	182,7	169,3	2394	
26°	175,4	182,4	169,1	2390	2390
26°	173,6	179,3	168,1	2390	
26°	173,7	179,6	168,0	2385	
100°,1	203 7	210,6	197,2	2790	
100°,1	203,4	210,3	196,7	2782	2787
100°,1	201,8	207,7	196,3	2786	
100°,1	201,9	207,8	196.2	2787	
		TABELLA *b*). — II miscela 20,46 % Kr.			
27°,2	188,4	196,4	181,3	2564	
27°,2	188.0	195.6	181,3	2564	2564
27°,2	186,6	192 9	180,6	2564	
—	—	—	—	—	
100°,1	219,7	227,6	212,2	3002	
—	—	—	—	—	3002
100°,1	217,6	224,3	211,4	3002	
100°,1	217,7	224,2	211.4	3002	
		TABELLA *c*). — III miscela 30,86 % Kr.			
26°,4	193,4	201,7	185,9	2629	
26°,4	—	—	—	—	2629
26°,4	191,7	198.8	185,2	2629	
26°,4	191,7	198,9	185,1	2628	
100°,1	227,7	236,4	219,8	3108	
100°,1	—	—	—	—	3110
100°,1	225,3	231,8	219,2	3111	
100°,1	225,3	231,9	219,1	3110	
		TABELLA *d*). — IV miscela 49,95 % Kr.			
26°,4	195,4	205,4	186,3	2634	
26°,4	194,4	203.4	186,0	2630	2631
26°,4	193.4	202,8	184,8	2624	
26°,4	192,8	200,8	185,6	2634	
100°,2	232,1	242,2	222,4	3145	
100°,2	231,7	241,4	222,4	3145	3144
100°,2	228,2	236,0	221.2	3141	
—	—	—	—	—	

Temper.	Tempi di caduta in secondi		b	$\eta . 10^7$	Valore medio di $\eta . 10^7$
	1 segmento	2 segmenti			
	Tabella *e*). — V miscela 70,98 % Kr.				
26°,6	192,1	202,4	183,1	2590	2593
26°,6	192.1	202,2	183,2	2592	
26°,6	190,4	198,8	182.8	2595	
26°,6	190,4	198.9	182,7	2594	
100°,1	231,4	242.5	221,2	3129	3128
100°,1	231,4	242,6	221.1	3128	
100°,1	228.2	236,7	220.3	3127	
100°,1	227,7	235,6	220,3	3127	
	Tabella *f*). — VI miscela 81,00 % Kr.				
23°	185.5	191,4	180.1	2547	2545
23°	185,4	191,6	179,8	2543	
23°	183,7	188,7	179,2	2544	
23°	183,7	188,5	179,3	2546	
99°,6	228,2	243,1	220,3	3111	3111
99°,6	228.2	243,2	220,0	3110	
99°,6	225,5	232,2	219,2	3111	
99°,6	225,5	232,1	219,3	3112	
	Tabella *g*). — VII. miscela 88,45 % Kr.				
16°	182,4	190,1	175,4	2480	2480
16°	182,3	190,1	175,2	2478	
16°	180,8	187,5	174,6	2479	
16°	180,9	187,4	174,9	2482	
99°,7	226,2	234,4	218,7	3092	3094
99°,7	226,3	234.2	219,0	3096	
99°,7	223.8	229,9	218,0	3094	
99°,7	223,8	229,8	218,1	3095	
	Tabella *h*). — VIII miscela 94,54 % Kr.				
16°	180,9	188,0	174,2	2463	2464
16°	180,9	187,9	174,3	2464	
16°	179,3	185.5	173.6	2465	
16°	179,3	185,6	173,5	2464	
100°	224,6	232,1	217,6	3078	3076
100°	224,4	232.1	217,5	3076	
100°	222,2	228,1	216,7	3076	
100°	222.0	228,1	216.5	3074	

Nella tabella II riportiamo la viscosità a 16° e 100° ricavate dai dati precedenti e che hanno servito alla costruzione del grafico (fig. 3):

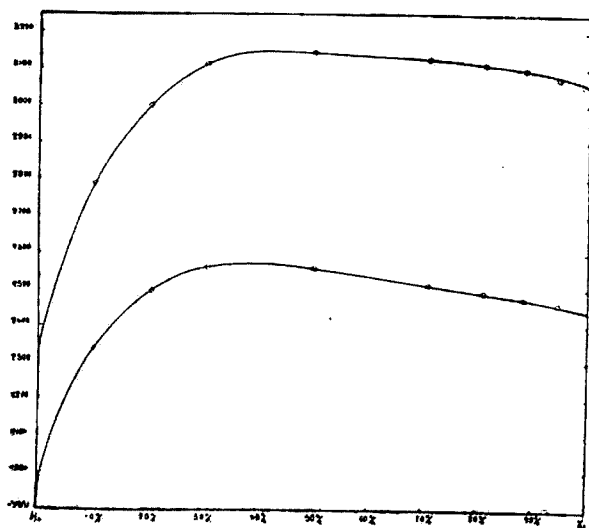



Fig. 3.

TABELLA II. — **Elio-kripto.**

Percentuali kripto	Viscosità a 16° C.	Viscosità a 100° C.
0,00 %	1952	2335
10,21 »	2335	2785
20,46 »	2497	3001
30,86 »	2561	3109
49,95 »	2559	3142
70,98 »	2516	3127
81,00 »	2493	3115
88,45 »	2475	3096
94,54 »	2464	3076
100,00 »	2441	3068

Il Neo fu gentilmente regalato dalla Société de l'Air Liquide ed è stato garantito al 99 %, il resto essendo costituito da elio e tracce di azoto ed idrogeno; però i dati della viscosità non corrispondono con quelli dati da precedenti Autori a meno del 2,5 %: avendo scelto però questo gas per provare l'insieme degli apparecchi, ed essendo il residuo massimamente elio, l'andamento qualitativo della curva viscosità percenti può riuscire interessante, ed è per questo che nella fig. 4 riportiamo il diagramma ottenuto che è stato costruito dai valori riportati nella tabella III, i quali però, per quanto si è detto, possono avere un interesse puramente qualitativo.

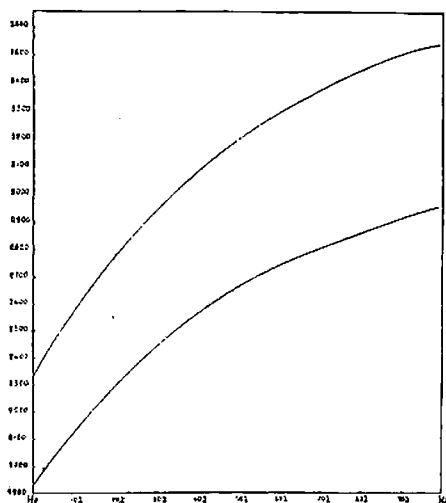



Fig. 4.

TABELLA III. — **Elio-neo.**

Percentuali Neo	Viscosità a 11° C.	Viscosità a 100° C.
0,00 %	1929	2335
3,40 »	2000	2418
28,61 »	2420	2921
49,95 »	2660	3200
68,04 »	2780	3362
78.50 »	2845	3431
90,91 »	2917	3525
94,61 »	2931	3335
99,00 »	2950	3549

Come risulta dalle tabelle riportate, le esperienze forniscono dei valori oscillanti fra $\pm 0{,}2$—$0{,}3$ % ed i punti riportati sul diagramma si possono assai bene seguire con una curva che raggiunge il massimo, per l'elio-kripto, a circa il 40 %. mentre per la miscela elio-neo non si nota massimo.

* * *

La formula di Puluj (1) è stata ricavata dalla teoria cinetica elementare ponendo nella formula della viscosità per un gas semplice :

$$\eta = K \frac{mu}{s^2}$$

$$mp = m_1 p_1 + m_2 p_2 \quad e \quad s^3 p = s_1^3 p_1 + s_2^3 p_2$$

ed ottenendo :

$$\eta = \eta_1 \frac{\sqrt{\frac{p_1}{p} + \frac{p_2}{p}\frac{m_2}{m_1}}}{\left[\frac{p_1}{p} + \left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\right)^{2/3} \frac{p_2}{p}\right]^{3/2}} \qquad (2)$$

dove η è la viscosità della miscela, η_1 ed η_2 sono le viscosità dei gas puri (per quella temperatura), m = peso molecolare, p_1 e p_2 = pressione parziale dei due gas, $p = p_1 + p_2$, K è una costante, U è la velocità media molecolare, ed s è il raggio delle molecole.

Questa formula, forse anche per le ipotesi molto approssimate sulle quali si basa, dà generalmente dei valori troppi alti nel calcolo dei dati della viscosità, però essa possiede il grande vantaggio di essere esplicita, di essere facilmente trattata analiticamente, e qualitativamente seguire assai da vicino i fenomeni fino ad ora noti in questo campo, dando una spiegazione semplice e razionale dei massimi osservati nei diagrammi di miscele : inoltre essa non ammette minimo, come difatti è stato sperimentalmente osservato.

Come il Thomsen ([5]), fece per primo osservare, se si pone :

$$p = p_1 + p_2 = 1$$

ed x = pressione parziale del secondo gas, x è sempre positivo e si ottiene :

$$\eta = \eta_1 \frac{\sqrt{1 + x\left(\frac{m_2}{m_1} - 1\right)}}{\left\{1 + x\left[\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\right)^{2/3} - 1\right]\right\}^{3/2}} \qquad (3)$$

([5]) *Thomsen*, Ann. d. Physik 36. 815 (1911).

e si può facilmente ricavare la condizione per un massimo o per un minimo ponendo la derivata prima eguale a zero. Si avrà un massimo o un minimo quando:

$$x = \frac{3}{c-1} - \frac{4}{a-1}$$

ove

$$a = \frac{m_2}{m_1} \quad e \quad c = \left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)^{3/2} \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{3/4}$$

In questa formula possiamo sempre convenire di porre $a > 1$, potendo sempre scegliere a nostro piacere il valore $m_2 > m_1$; d'altronde essendo x una pressione parziale dovrà essere $1 > x > 0$, e quindi la condizione affinchè esista un massimo o un minimo è:

$$1 > \frac{3}{c-1} - \frac{4}{a-1} > 0$$

Facendo la derivata seconda di η rispetto ad x si ottiene un valore negativo; l'espressione (3) quindi non ammette minimo. Si può quindi calcolare nel caso della miscela da noi esperimentata (elio-kripto), quale sarebbe il valore per cui la curva ammette un massimo. Se si pone:

$m_2 = 82{,}92$	$m_1 = 4$	$\eta_2 = 2441.10^{-7}$	$\eta_1 = 1952.10^{-7}$
$m_2 = 82{,}92$	$m_1 = 4$	$\eta_2 = 3068.10^{-7}$	$\eta_1 = 2335.10^{-7}$

si ha

$$x_{16^0} = 0{,}30\,; \quad x_{100^0} = 0.35$$

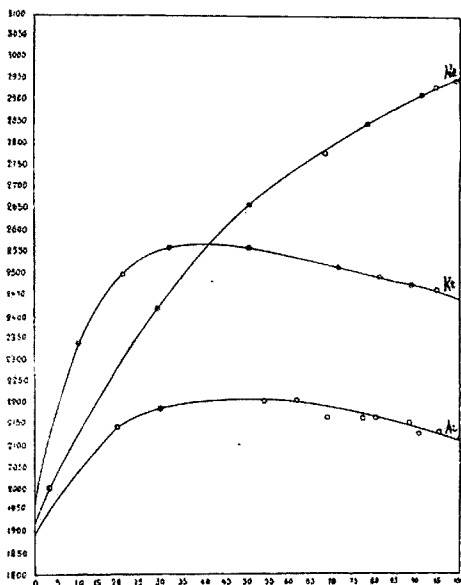
ed il massimo calcolato per mezzo della formula di Puluj è 30 % a 16° e 35 % a 100°. Come risulta dalla figura i massimi corrispondenti trovati sperimentalmente sono 38 % a 16° e 43 % a 100°. L'accordo è relativamente buono: se si pensa che vicino ai valori massimi la curva ha un andamento quasi rettilineo si può dire che in questo caso la formula di Puluj soddisfa all'esperienza.

Nel caso del neo a 16° prendendo:

$\eta_1 = 1954.10^{-7}$	$\eta_2 = 3080.10^{-7}$
$m_1 = 4$	$m_2 = 20{,}2$

si ottiene x = 3,27; non si può quindi avere massimo e ciò corrisponde al risultato delle nostre esperienze. In una prossima nota sarà più ampiamente discussa la formula di Puluj rispetto all'andamento della curva delle miscele colla temperatura. Nella fig. 5 sono assieme riportati i valori sperimentali trovati dal Taenzler ([6]) per le miscele elio-argo ed i nostri per gli altri due gas.

Fig. 5.

M. Trautz e Weizel ([7]) avevano ammesso che una ragione per cui l'elio e l'idrogeno danno quasi sempre dei massimi poteva essere ascritta ad una influenza della temperatura critica, essendo questi due elementi i gas a temperatura critica più bassa. Da un esame della fig. 5 potrebbe sembrare grossolanamente che la miscela elio neo sottostasse a questa regola essendo relativamente bassa la temperatura critica del neo. Ma si vede facilmente che mentre il rapporto delle temperature critiche fra neo ed elio è circa 10, il rapporto, p. es., fra ammoniaca ed etilene, che ammettono un massimo nel diagramma di viscosità di miscele, è circa 1,4. Non vediamo come una relazione di tal genere potrebbe portare, ad ogni modo, a risultati quantitativi.

Trautz e Narath (2) hanno modificato la formula del Kuenen:

$$\eta = 0,35 n_1 m_1 l_1 f_1 + 0,35 n_2 m_2 l_2 f_2$$

dove l, che rappresenta il libero percorso medio molecolare, è una funzione delle masse, dei diametri molecolari e delle costanti di attrazione, f è pure una funzione delle stesse variabili e rappresenta il fattore medio di correzione per la « persistenza » delle molecole.

([6]) *Taenzler*, Dis. Halle 1906. D. Phys. Gesellsch., **8**, 222 (1906). ([7]) *Trautz* e *Weizel*, Ann. d. Physik, **78** 306 (1925).

Trautz e Narath, con opportune sostituzioni, trasformano l'espressione di Kuenen nel seguente modo:

$$\eta = \frac{\eta_1}{\varphi_1} + \frac{\eta_2}{\varphi_2} \quad \text{ove:} \quad \varphi_1 = 1 + \frac{n_2}{n_1} \frac{1 + \frac{C_2}{T}}{1 + \frac{C_1}{T}} \cdot k_1$$

analogamente per φ_2 ove k_1 e k_2 sono due costanti relative a ciascun gas e indipendenti dalla temperatura.

La « persistenza » è data dalla tendenza di una molecola a conservare la stessa direzione della velocità primitiva dopo l'urto. Se l'urto non è centrale, rimarrà una componente positiva della velocità iniziale della molecola. Il fattore di persistenza dirà quale percento è rimasto della velocità residua, e se indichiamo questo fattore con

$$\theta = \frac{\alpha}{c}$$

dove α è la componente della velocità della molecola dopo l'urto presa nella stessa direzione della velocità primitiva, e c la velocità della molecola prima dell'urto. Il fattore di persistenza per molecole uguali varia dal 30 al 50 % della velocità iniziale, e sarà sempre positivo per tutti i valori della velocità iniziale. Nel caso di molecole di masse differenti, occorrerà considerare il rapporto delle masse m_1 e m_2.

Le costanti C_1, C_2, e C_{12} che appaiono nelle formule precedenti sono le costanti di attrazione per molecole simili e dissimili. Ora la supposizione che il Sutherland ([8]) fece nel dare il suo modello di molecola con sfera di attrazione portava ad un'espressione della costante di forza esprimente l'energia potenziale di due molecole differenti:

$$m_1 m_2 \, f\left(\frac{1}{s_1 + s_2}\right)$$

dove s_1 e s_2 sono i raggi molecolari, e la somma dei raggi viene ad essere aumentata nel rapporto

$$1 = \frac{(m_1 + m_2) \, f\left(\frac{1}{s_1 + s_2}\right)}{V^2}$$

([8]) *Sutherland,* Phil. Mag. (6) **40**, 421 (1895).

Quindi nella formula della viscosità il fattore di correzione per la temperatura è

$$1 + \frac{m_1 m_2 f\left(\frac{1}{s_1 + s_2}\right)}{c\,T}$$

il quale è sempre un coefficiente di dilatazione ponendo

$$C_{12} = \frac{m_1 m_2 f\left(\frac{1}{s_1 + s_2}\right)}{c}$$

ove c è una costante; sostituendo:

$$1 + \frac{C_{12}}{T}$$

Da cui si vede che C_{12} deve avere le dimensioni di una temperatura.

Trautz e Narath fanno osservare che dando a C_{12} il valore 0, la formula dà in certi casi dei valori che possono imprimere alla curva viscosità-percenti un andamento opposto a quello osservato. Dando dei valori positivi alla costante di attrazione si avrebbero, come chiaramente appare dalla formula, dei valori più bassi e quindi un andamento ancora più irregolare della curva. La formula verrebbe quindi ad essere una formula di interpolazione. Vogliamo inoltre far osservare che nel caso speciale di molecole tipo Sutherland la cost. C_{12} in base a quanto abbiamo prima accennato, non può assumere valori negativi, e che, oltre che assegnare alla costante il doppio segno che rende la formula teorica non valida, questa può presentare per certi valori un minimo che mai è stato verificato dall'esperienza, mentre la formula di Puluj esplicitamente non ammette minimo. Si dovrà quindi vedere a qual punto l'introduzione di correzioni nella formula semplice delle viscosità porta alle contraddizioni ora riferite. Speriamo poter presto ritornare su questo argomento: non abbiamo quindi creduto opportuno per il momento calcolare i nostri dati in base alla formula di Kuenen.

Recentemente il Lennard Jones [9] considerando un tipo di molecola con forze di attrazione e ripulsione definite e precisamente una forza di attrazione r^{-3} ed una forza di ripulsione r^{-s}, ha trovato che,

[9] *Lennard-Jones*, **Proc. R. Soc. Una serie di lavori dai 1924 al 1926.**

passando attraverso a certi valori di s, la costante di attrazione cambia di segno. Ma questo non vale per la molecola di Sutherland, come abbiamo detto. Se, come le ultime ricerche del Jones sulle forze molecolari ricavate dalla viscosità, dall'equazione di stato e dalle esperienze sui reticoli cristallini concordemente fissassero campi di forza differenti per ogni molecola, bisognerebbe evidentemente modificare la formula per le miscele, per ogni coppia di gas.

RIASSUNTO.

1) Sono state eseguite delle misure di viscosità sopra miscele di elio con kripto e con neo, ottenendo un massimo nella curva viscosità-percenti nel primo caso, e non ottenendolo nel secondo caso;

2) E' stato descritto un semplice dispositivo sperimentale per la miscelazione di piccole quantità di gas;

3) I valori trovati concordano soddisfacemente con quelli previsti dalla formula di Puluj;

4) E' stata criticata la formula di Kuenen in base al significato della costante di attrazione molecolare.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.
Milano. — Istituto di Chimica Industriale R. Politecnico.

NASINI A. G. e ROSSI C. — Viscosità di miscele gassose.

Nella precedente nota applicammo la formula di Puluj [1] alle miscele da noi prese in esame, (elio-kripto ed elio-neo) e riportammo una relazione di Thomsen che permetteva di calcolare i massimi del diagramma viscosità-percenti di una miscela di gas. Mostreremo in questa nota come la formula di Puluj che, nella massima parte dei casi e come da vari Autori è stato dimostrato, fornisce dei valori solo qualitativamente concordanti con i dati sperimentali, possa riescire di grande utilità nel determinare la presenza o l'andamento dei massimi colla temperatura per ogni singola coppia di gas.

[1] V. nota precedente (Nasini e Rossi)

M. Trautz ed i suoi collaboratori [2] avevano sperimentalmente osservato, nel caso di due miscele gassose (idrogeno + anidride solforosa ed idrogeno + acido cloridrico) esaminate entro un intervallo abbastanza largo di temperatura (15°-250° C.) che i massimi, ben pronunciati alle basse temperature, andavano spostandosi, fino a scomparire del tutto, alle alte temperature. Paragonando i risultati da loro ottenuti con le miscele elio-argo, avevamo pure fatto osservare che anche in questo caso si poteva notare un andamento della curva simile a quello da essi trovato, benchè non si verificasse la scomparsa del massimo anche alla più alta temperatura osservata (183° C.) Essi avevano dedotto che poteva essere una regola generale che i massimi scomparissero con l'innalzarsi della temperatura, oppure che questi potessero apparire col suo abbassamento.

Abbiamo allora pensato di vedere sino a qual punto la formula di Puluj [1] potesse recare aiuto ad una soluzione del problema.

La viscosità di una miscela è data da:

$$\eta = \frac{\eta_1 \left(\frac{p_1}{p} + \frac{p_2}{p} \frac{m_2}{m_1} \right)^{1/2}}{\left[\frac{p_1}{p} + \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \right)^{3/2} \frac{p_2}{p} \right]^{2/3}}$$

dove η è la viscosità della miscela, ed η_1 ed η_2 sono le viscosità dei singoli componenti. Da questa formula si può ricavare la relazione di Thomsen

$$x = \frac{3}{c-1} - \frac{4}{a-1}$$

ove x rappresenta la pressione parziale del gas a peso molecolare maggiore, corrispondente ad un massimo della curva, dove

$$a = \frac{m_2}{m_1} \qquad C = \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{3/4}$$

Riportiamo nella tabella seguente alcuni dati da noi calcolati [3] per le coppie di elio con gli altri gas rari, e per le miscele di idrogeno e propano che presentano uno speciale interesse.

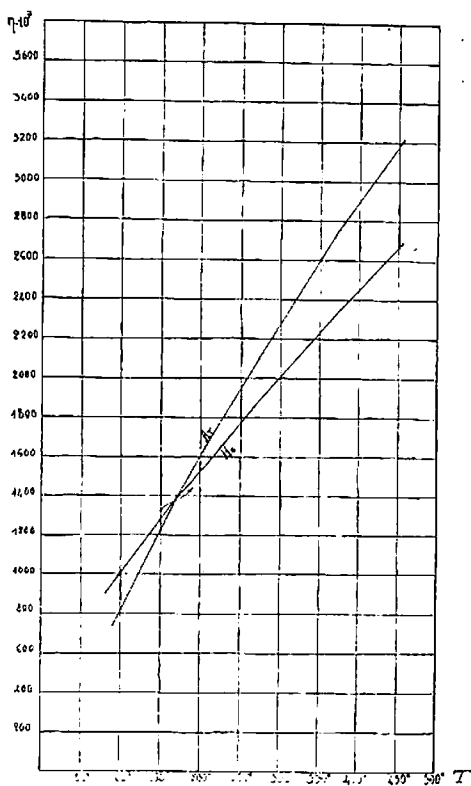
[2] *Trautz-Narath*, e *Trautz-Weizel*, Ann. d. Physik **79**, 1, 637 (1926); **78**, 306 (1925). [3] *Landolt-Börnstein*, Tabellen.

TABELLA I. — **Miscele di elio ($m_1=4$) con gli altri gas rari.**

Gas	m_2	η_1	η_2	x	t° C.	Massimo o
Ar	39,9	1960	2217	0,322	15°	32,2 % Ar
»	»	2699	3231	0,469	183°	46,9 » »
»	»	918	735	neg.	— 183°	niente massimo
Kr	82,92	1948	2436	0,303	16°	30,3 % Kr
»	»	2341	3062	0,35	100°	35,1 » »
Ne	20,2	1954	3080	3,27	15°	niente massimo
»	»	894,7	1200	1,53	— 193°	» »
Xe	130,2	1960	2222	0,152	15°	15,2 % Xe
»	»	1250	1200	0,084	— 123°	8,0 » »

Per una coppia stabilita di gas la variazione del massimo, non variando il fattore a che dipende dalle massa, sarà data in termine del rapporto delle viscosità alle differenti temperature. Un grafico che riporti gli andamenti del coefficiente di attrito interno in funzione della temperatura sarà quindi assai utile per dare una immagine dell'andamento del fenomeno.

Fig. 1.

Prendiamo il caso della miscela argo-elio (fig. 1). Si nota che a mano a mano che la temperatura si innalza le due curve di viscosità divergono sempre più, portando quindi a rapporti di $\frac{\eta_1}{\eta_2}$ sempre più piccoli: il gas di peso minore ha una viscosità minore dell'altro nella regione sopra i 170° ass. Il fattore e c diventerà più piccolo, x aumenterà colla temperatura:

è quello che il calcolo fornisce e che l'esperienza ([4]) qualitativamente conferma. Se andiamo però verso le basse temperature vediamo che le curve si invertono e che il gas a peso minore possiede viscosità maggiore: il rapporto delle viscosità che prima era minore di 1 diventa adesso maggiore di 1, ma come si vede intuitamente non è necessario che cessino le condizioni per un massimo quando le curve si invertono ed x può sempre avere valori compresi fra 0 ed 1. E difatti alla temperatura di incrocio, ed anche più in giù, si può sempre teoricamente riscontrare un massimo nella curva. Alle basse temperature si vede dalla tabella che a —183° non vi è più decisamente nessuna condizione di massimo nella curva. Questo sarebbe l'unico caso per coppie di gas monoatonici che potrebbe esser verificato a temperature facilmente ottenibili e per gas già ampiamente studiati: si avrebbe quindi la scomparsa del massimo alle basse temperature.

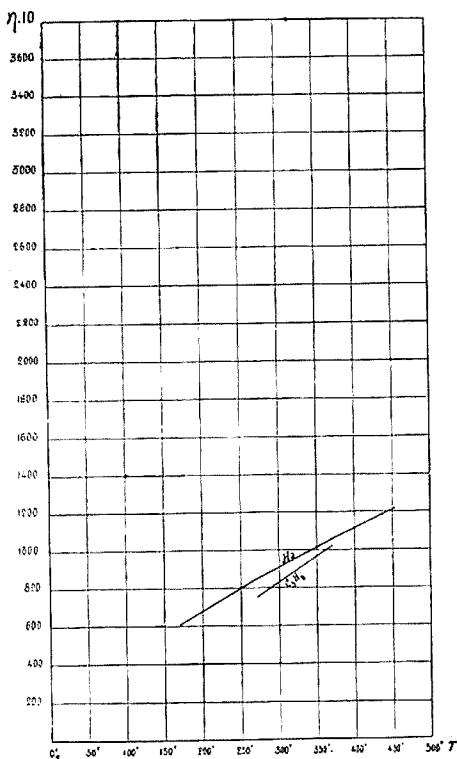



Fig. 2.

La miscela propano idrogeno (Fig. 2) presenta, a temperature vicino alla normale, un andamento delle curve simile a quello presentato dall'elio argo prima dell'incrocio.

Da quanto è stato detto e da uno sguardo alla figura 3 si può qualitativamente vedere che assai difficilmente si potranno verificare le condizioni di scomparsa dei massimi per il Kripto ed eventualmente per lo Xeno, o la comparsa di un massimo nel caso del Neo. Come la tabella I indica, il massimo nel caso dello Xeno dovrebbe venir trovato verso il 15 % di Xe. A —123° C., con un'ardita estrapolazione, si dovrebbe trovare che il massimo è sceso solamente della metà da quello calcolato per 15° C., ed a —140° C. lo Xeno è solido.

([4]) *Taenzler*, Diss. Halle 1906; D. Phys. Gesellsch, 8, 222 (1906).

TABELLA II. — **Miscele di idrogeno (m_1=2,106).**

Gas	m_2	η_1	η_2	x	x	Massimo a
HCl	36,57	1895	1434	0,66	21°	66,0 % HCl
»	»	1163	2095	0,90	154°	90,0 » »
»	»	1243	2303	0,98	200°	98,0 » »
»	»	1322	2530	1,06	250°	niente massimo
C_3H_8	44,08	860	752	0,07	0°	7,0 % C_3H_8
»	»	1026	1026	0,13	100°	13,0 » »

Passando poi alla miscela di idrogeno e acido cloridrico (Tabella II) e calcolando iu base agli accurativalori di Trautz e Narath (²) si vede che la formula di Pulu̧j segue assai bene l'andamento dei valori sperimentali, in modo quasi quantitativo: a 200° C. i valori sperimentali indicano ancora un massimo appena accennato, a 250° C. il massimo è sparito conformemente all'esperienza; se si guardano le piccole differenze, nella curva a 200°, che contribuiscono ancora a dare un massimo, si può dire che in questo caso la formula dà un accordo quantitativo.

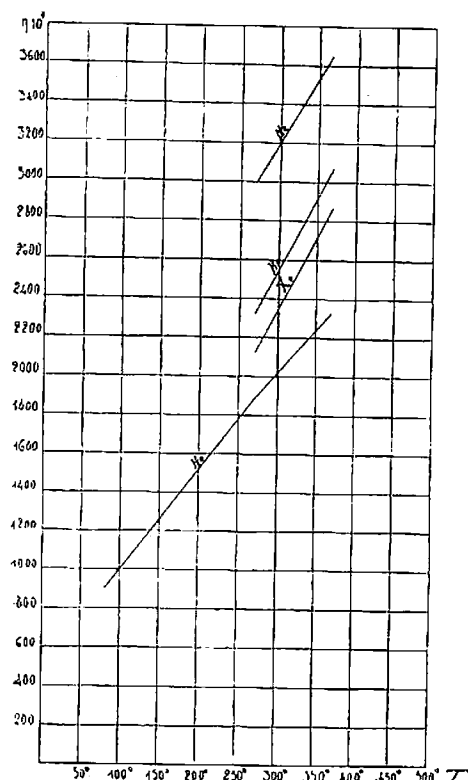
Fig. 3.

Dalla formula che dà i massimi delle curve:

$$x = \frac{3}{c-1} - \frac{4}{a-1}$$

ove x = pressione parziale del gas a peso atomico maggiore,

$$c = \left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right)^{3/2} \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{0,4} \quad e \quad a = \frac{m_2}{m_1}$$

si possono ricavare gli intervalli di temperatura entro i quali è possibile un massimo

Infatti detta formula è valida solo per valori di x compresi fra zero e uno, oltre i quali, come fece notare il Thomsen ([5]), il massimo non è più possibile. Così avremo: (ammettendo $a > 1$, ossia m_2 maggiore di m_1). Per il limite zero

$$\frac{3}{c-1} - \frac{4}{a-1} \gtrless 0 \qquad \text{da cui} \qquad c \leq \frac{3a+1}{4}$$

e sostituendo il valore di c, si avrà

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \leq \left(\frac{3a+1}{4a^{3/4}}\right)^{2/3}$$

analogamente per il limite 1:

$$\frac{3}{c-1} - \frac{4}{a-1} \leq 1 \qquad \text{da cui:} \qquad c \geq \frac{4a}{3+a}$$

e sostituendo:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \geq \left(\frac{4}{3a^{-1/4} + a^{3/4}}\right)^{2/3}$$

quindi il rapporto $\frac{\eta_1}{\eta_2}$ è compreso fra i due limiti:

$$\left(\frac{3a+1}{4a^{3/4}}\right)^{3/4} \geq \frac{\eta_1}{\eta_2} \geq \left(\frac{4}{3a^{-1/4} + a^{3/4}}\right)^{2/3} \ldots (1)$$

Si vede da ciò che, fissati i rapporti « a », rimangono completamente determinati i rapporti $\frac{\eta_1}{\eta_2}$ (delle viscosità dei due gas che compongono la miscela ad una certa temperatura). Siccome tale rapporto varia si possono determinare le temperature entro le quali la miscela ammette i massimi.

Si potranno avere così dei limiti diversi a seconda della funzione $\eta = f(T)$ che si considera. Per studiare l'andamento dei massimi ed i casi in cui essi sono possibili o no ci siamo serviti della formula di Sutherland ([6]) per la quale l'andamento della funzione $\eta = f(T)$ alle alte

([5]) *Thomsen*, Ann. d. Physik, **36**, 3, 815 (1911). ([6]) *Sutherland*, Phil. Mag. (6) **40**, 421 (1895).

temperature è stato confermato dalla maggior parte dei casi sperimentali, mentre, come è noto, per le basse temperature si hanno talvolta delle deviazioni notevoli. L'esattezza dei limiti di temperatura calcolati in questo modo dipende perciò da quella della formula di Sutherland.

Chiamiamo con h ed H i limiti di $\frac{\eta_1}{\eta_2}$ dati dalla relazione (1); ossia:

$$h \geq \frac{\eta_1}{\eta_2} \geq H ;$$

per la formula di Sutherland:

$$\eta_1 = K \frac{T^{1/2}}{1 + \frac{C_1}{T}} \quad ; \quad \eta_2 = K \frac{T^{1/2}}{1 + \frac{C_2}{T}}$$

ove

$$K = \eta_0 \frac{273 + C}{273^{1/2}} \quad \text{quindi} \quad \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{K_1}{K_2} \frac{T + C_2}{T + C_1}$$

Tenendo conto dei limiti si ha

$$\frac{K_1}{K_2} \frac{T + C_2}{T + C_1} \leq h \ldots (2) \qquad \frac{K_1}{K_2} \frac{T + C_2}{T + C_1} \geq H \ldots (3)$$

Dalla (2) risolvendo rispetto a T:

$$K_1T - hK_2T \leq hK_2C_1 - K_1C_2$$

Dividendo per $K_1 - hK_2$ dobbiamo tener couto se questo valore è maggiore o minore di zero, e così avremo:

$$a) \qquad T \leq \frac{hK_2C_1 - K_1C_2}{K_1 - hK_2} \quad \text{se } K_1 - hK_2 > 0$$

$$b) \qquad T \geq \frac{hK_2C_1 - K_1C_2}{K_1 - hK_2} \quad \text{se } K_1 - hK_2 < 0 ;$$

come si vede, nel primo caso, il valore di destra della disuguaglianza rappresenta il limite superiore, mentre nel secondo caso rappresenta il limite inferiore.

Analogamente per il limite H:

$$c) \qquad T \geq \frac{HK_2C_1 - K_1C_2}{K_1 - HK_2} \quad \text{se } K_1 - HK_2 > 0$$

$$d) \qquad \leq \frac{HK_2C_1 - K_1C_2}{K_1 - HK_2} \quad \text{se } K_1 - HK_2 < 0$$

a seconda se si presentano i casi a-c, a d, b c oppure b-d avremo condizioni differenti per la presenza del massimo. Infatti mentre nei casi a-c e b-d tenendo conto solo delle condizioni sopra dette, i massimi sono compresi fra due limiti di temperatura, nei casi invece a-d e b-c si ha solamente un limite superiore, oppure solamente un limite inferiore al di sotto o al di sopra dei quali si possono avere sempre dei massimi.

Inoltre può essere che i numeratori dei rapporti a, b, c, d, siano talvolta di segno opposto ai rispettivi denominatori, nel qual caso i limiti si troverebbero al di sotto dello zero assoluto, valori cioè fisicamente impossibili.

I risultati fisici possibili ottenuti dalla discussione algebrica delle relazioni a, b, c, d, sono riportati nella tabella III, nella quale sono anche segnate alcune condizioni necessarie affinchè i singoli casi siano possibili.

TABELLA III.

Casi	K_1-K_2h	K_1-K_2H	hK_2C_1-C_2K_1	HK_2C_1-C_2K_1	Condizioni	Limiti di temperatura entro i quali esiste massimo
1°	+	+	+	+		2 limiti { h corrisp. lim. super. / H corrisp. lim. infer.
2°	+	+	—	+		assurdo
3°	+	+	—	—		Non esistono mai massimi
4°	+	+	+	—	$\frac{C_1}{C_2} > 1$	Esistono massimi fino a un limite superiore (h corrisp. lim. sup.)
5°	+	—				assurdo
6°	—	—	+	+	$\frac{C_1}{C_2} > 1$	Esiste un limite inferiore (H corr. lim. inf.)
7°	—	+	+	—		Esiste sempre massimo
8°	—	+	—	+		assurdo
9°	—	+	—	—	$\frac{C_1}{C_2} > 1$	Esiste un limite inferiore (h corr. lim. inferiore)
10°	—	—	+	+		Non esistono mai massimi
11°	—	—	+	—	$\frac{C_1}{C_2} < 1$	Esiste un limite superiore (H corr. lim. sup.)
12°	—	—	—	+		assurdo
13°	—	—	—	—	$\frac{C_1}{C_2} < 1$	2 limiti { h corr. lim. inferiore / H corr. lim. superiore

L'andamento di questi massimi dipende perciò unicamente dai valori a, C, K.

Se consideriamo la miscela elio argo, per i valori a, C, K, si ha:

$$a = 9{,}97 \qquad C_1 = 81{,}06 \qquad C_2 = 170 \qquad K_1 = 148 \qquad K_2 = 207$$

Per questa miscela si verifica il 9° caso, quindi si deve considerare solo il limite inferiore h ed abbiamo:

$$h = 1{,}24$$

e per la temperatura corrispondente, alla quale scompaiono i massimi, si ha $T = 44^0$, ciò che è giustificato dall'inversione delle curve della viscosità. Si nota pure che il massimo scompare ad una temperatnra più bassa di quella che si può dedurre dal rapporto dedotto per tentativi dei valori sperimentali. Questo è da mettersi in relazione col fatto che alle basse temperature la costaute di Sutherland non è più valevole, e bisognerebbe quindi sostituire nella formula i valori che soddisfano alla legge di temperatura propria dei due gas,

Lo stesso caso vale per le miscele elio-kripto, elio-xeno, ossia anche per esse esiste un limite inferiore al disopra del quale il massimo non scompare per quanto si innalzi la temperatura, ciò che è contrario a quanto era stato supposto dal Trautz e Narath, e cioè che i massimi potessero generalmente scomparire alle alte temperature, e che precisamente essi fossero congiunti da una retta intersecantesi con la ordinata delle viscosità corrispondenti al 100 % dell'elemento a viscosità maggiore. Infatti dall'andamento del rapporto

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = f(T)$$

dato dalla formula di Sutberland si vede che i massimi si spostano verso quella ordinata, avvicinandosi solo assintoticamente verso di essa o ad una retta ad essa parallela.

La miscela idrogeno acido-cloridrico soddisfa al caso 13° che ammette due limiti distinti: prendendo allora per a, C, K, i seguenti valori dati dalla letteratura (²):

$$a = 18{,}2 \qquad C = 81{,}2 \qquad C_2 = 362 \qquad K_1 = 66 \qquad K_2 = 186$$

si ottiene $h = 1{,}35$ ed $H = 0{,}534$, ossia

$$1{,}35 > \frac{\eta_1}{\eta_2} \geq 0{,}534$$

e quindi i limiti di temperatura entro i quali i massimi possibili sarebbero dati da:

$$18^\circ,2 < T < 480^\circ$$

Secondo le esperienze di Trautz e Narath, la temperatura alla quale scompare il massimo è 483° ass., che concorda in modo assai buono col limite superiore da noi calcolato.

Per la miscela elio-neo si rientra invece nel caso 10° secondo il quale non si hanno mai massimi per qualsiasi temperatura.

Speriamo di poter tornare in seguito sull'argomento, cercando di sviluppare maggiormente la parte fisica del problema.

RIASSUNTO.

1. L'analisi della formula di Puluj ha permesso di calcolare i limiti di temperatura entro i quali sono possibili i massimi nelle curve di viscosità di miscele gassose in funzione delle percentuali.

2. È stato dedotto che il massimo talvolta può essere verificato solo fra due limiti ben definiti di temperatura; in altri casi invece esso può esistere sempre o non verificarsi mai.

3. I risultati ottenuti si accordano bene con l'esperienza.

Milano. — Istituto di Chimica Industriale del R. Politecnico.
Firenze. — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

INDICE DEGLI AUTORI

D

F

G

I

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

V

Z

INDICE DELLE MATERIE

A

B

C

D

E

F

G

I

L

M

N

O

P

R

S

T

Z

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1928 - Tip. Editrice "Italia,, - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-918).

BIBLIOGRAFIA

Cesare Bertagnini (1827-1927). Vita, opere e carteggio inedito. Un vol. di pag. 334 e 16 tavole. *Edito dall'Istituto Nazionale Medico Farmacologico " Serono ,, per iniziativa della R. Università di Pisa e dell'Associazione Italiana di Chimica.* Roma, 1928.

Dalla prefazione del volume :

Periodo glorioso per la chimica italiana e per la cattedra di questa scienza nella Università di Pisa fu quello in cui avemmo qui come maestro Raffaello Piria. Ben può dirsi, come io affermai nella prolusione colla quale iniziai nel 1907 il mio insegnamento a Pisa che qui nacque la chimica italiana. Periodo glorioso non solo per la mirabile produzione del chimico illustre, che quasi esclusivamente in Pisa eseguì quelle ricerche e pubblicò quelle Memorie che resero celebrato il suo nome, ma anche perchè alla sua scuola si formarono due allievi, dei quali uno superò nella fama il maestro, voglio dire Stanislao Cannizzaro, il fondatore della attuale teoria molecolare-atomica e il cui centenario della nascita, Palermo e l'Italia degnamente celebrarono nell'anno decorso : l'altro allievo fu Cesare Bertagnini che certo avebbe uguagliato e forse superato il maestro, se la morte immaturamente e crudelmente non lo rapiva. Nel 1927 ricorre proprio il centenario della nascita di questo valoroso chimico, il quale nacque a Montignoso in quel di Massa il 15 agosto 1827 e morì a Viareggio il 23 dicembre 1857. Il Bertagnini combattente a Curtatone colla legione universitaria toscana insieme col suo maestro, fu allievo prediletto del Piria alla cui scuola esclusivamente si era formato, e a lui successe nella cattedra di Pisa nel 1856, da principio come incaricato, poi come professore effettivo. Già gravemente ammalato, non potè dettare che poche lezioni, ma sino agli ultimi istanti si occupò della scienza e del lavoro. Il Bertagnini fu senza dubbio uno dei chimici organici più reputati del suo tempo e, se la morte non lo avesse così presto rapito, egli avrebbe raggiunto i più alti fastigi della scienza.

A me sembrava che fosse doveroso di onorare la memoria di questo chimico insigne che veramente onorò e coll'ingegno e col carattere questo Ateneo e la Patria italiana. Le sue Memorie modello di chiarezza, di profonda meditazione, di non comune intuito e estro sperimentale, sono poco

conosciute, onde mi parve che sarebbe stato opportuno di raccoglierle facendole precedere da una estesa biografia del Bertagnini, ed accompagnandole con lettere scelte tra quelle che si scambiarono il Bertagnini col Piria, col Cannizzaro e con altri uomini di scienza, lettere che illustrano quel periodo così interessante della chimica, principalmente organica, vissuto dal Bertagnini e che fanno penetrare nell'intimità quell'anima eletta. Io sapeva che il prof. Giulio Provenzal, già noto per altri studi interessanti sulla teoria chimica, oltre ad avere pronta una biografia del Bertagnini, aveva anche raccolto una buona parte dell'epistolario, a lui affidato per gentile concessione dei congiunti del Bertagnini, ed anche era in possesso di altri documenti relativi alla sua vita, e mi aveva assicurato che altri ne avrebbe potuto raccogliere. Il prof. Provenzal si mostrò lieto del mio pensiero di celebrare il centenario del Bertagnini, e si offrì di mettere a mia disposizione, per la pubblicazione, tutto quello che possedeva, e di prestare per essa tutta l'opera sua.

La Università di Pisa, a cui presiedeva il Rettore prof. G. Aducco, accolse con plauso la mia iniziativa e così pure l'Associazione Italiana di Chimica generale ed applicata, il cui Segretario generale prof. Marotta, in tutti i modi facilitò l'impresa: l'Università e l'Associazione si offrirono di contribuire alla spesa per la preparazione del volume: ma la difficoltà si presentava assai grande per la stampa di esso, spesa non indifferente, trattandosi di un volume di una certa entità. Io pensai allora di rivolgermi a quell'uomo veramente illuminato e benemerito della scienza che è il Gr. Uff. prof. Cesare Serono, Direttore generale dell'Istituto Naz. medico farmacologico, sotto il cui auspicio ed aiuto, morale e materiale, altre importanti e grandiose pubblicazioni in bellissima veste si sono già fatte sia nel campo della chimica, sia in quello delle scienze mediche. Egli ben volentieri, direi con entusiasmo, accettò di fare eseguire a sue spese la stampa del volume, spese, come ho già detto, non lievi.

E così ogni difficoltà fu vinta e il libro che ricorderà il centenario del Bertagnini vede ora la luce: celebrazione è questa modesta da un lato perchè non accompagnata da quelle cerimonie, da quelle feste che non sarebbero state opportune e che i tempi attuali non vogliono più, ma dall'altro lato celebrazione efficace perchè rinnova e perpetua la memoria di quel valoroso scienziato.

RAFFAELLO NASINI.

L'Industria chimico-metallurgica del solfato di rame e le miscele cupriche funghicide ed anticrittogamiche di E. CRIVELLI. — Un volume in 8° di pag. 321 con 102 fig. *U. Hoepli,* Milano 1928. L. 35.

Di questo volume un dettagliato ed esauriente esame è stato fatto dall'Ing. L. Cantimorri sul «Giornale di Chimica Ind. ed Applicata».

L'Autore descrive le fasi del processo di fabbricazione del solfato di

rame: formazione del granulato, attacco di esso, cristallizzazione delle acque madri, trattamento delle scorie; illustrandole con dati pratici, specchietti, formule semplici pei calcoli dei letti di fusione e delle rese.

Non mancano notizie storiche e merceologiche del rame e del solfato di rame ed è trattata e discussa l'azione funghiciola ed anticrittogamica del solfato di rame.

Disegni nitidi e chiari abbelliscono il testo.

Kolloidchemische technologie sotto la direzione di RAPH. ED. LIESEGANG. Un voi. di pag. 1047 e 419 fig. *Ed. Th. Steinkopff*, Dresda e Lipsia. Rm. 66.

Costituiscono il volume i seguenti capitoli: analisi dei dispersoidi (Hebler); analisi per capillarità (Schimdt); fenomeni elettrici nelle superfici di contatto (Freundlich); che formano la parte teorica (230 pagine).

Il resto del volume, studia, specialmente dal punto di vista colloidale la struttura microscopica delle sostanze più diverse, dalle materie prime ai prodotti manifatturati.

Questo studio è diviso in una trentina di capitoli di cui alcuni sono vere monografie redatte da specialisti.

Un capitolo sulla fotografia è redatto dallo stesso Autore che in questo ramo è particolarmente competente.

L'uovo di gallina - Processi di conservazione e commercio di C. VIVIANI. — Un volume di pag. 406 con 74 fig. *U. Hoepli*, Milano, 1928. L. 22,50.

Il manuale contiene brevi e chiare nozioni fisiologiche e anatomiche sull'uovo di gallina e sono passati in rassegna e sottoposti a critica i vari processi usati nella conservazione delle uova. Importante e ricca di dati aggiornati è l'ultima parte riguardante il commercio, i mezzi di imballaggio e di trasporto, i mercati, l'importazione e l'esportazione.

Il manuale interessa coloro che si occupano di chimica bromatologica.

Die natürlicher und künstlicher Asphalte und Peche di E. J. FISCHER. — Volume XIX dei « Technische Fortschrittenberichte. Un volume in 8° di pag. 114. Ed. *Th. Steinkopff*, Dresda, 1928. RM. 18.

Nella prima parte di questo volumetto sono descritti gli asfalti naturali e artificiali, le loro proprietà, i metodi di ricerca fisici e chimici e il loro impiego. Nella seconda, sotto forma di tabelle, sono riportati i dati relativi agli asfalti naturali e artificiali e l'elenco dei brevetti con la corrispondente descrizione.

Fortschritte in der Kautschuk-technologie di E. Kirchhof. — Volume XIII della collezione « Techn. Fortschrittsberichte ». Un volume di pag. 201 e 66 fig. Ed. *Th. Steinkopff*, Dresda e Lipsia, 1928. Rm. 12.

Questo libro, che presuppone nel lettore una certa conoscenza della questione, dà una esatta idea dell'importanza economica raggiunta attualmente dal caucciù.

La bibliografia, relativa alle memorie, agli articoli di giornali, ai brevetti, è aggiornata fino alla metà del 1926; le illustrazioni sono numerose e nitide.

Die Welt der vernachlassigten Dimensionen di Wo. Ostwald. Un volume di pag. 325, 33 fig. e 7 tav. Ed. *Th. Steinkopff*, Dresda e Lipsia. Rm. 8.

Nella presente nuova edizione di questo libro le modificazioni e le aggiunte riguardano specialmente i capitoli relativi alle applicazioni dei colloidi.

Le numerose note bibliografiche danno una idea esatta dei recenti progressi effettuati nel campo dei colloidi.

Anorganische Chemie di R. Schwarz. Volume XVI della collezione « Wiss. Forschungsberichte ». Un volume di pag. 139. Ed. *Th. Steinkopff*, Dresda e Lipsia. Rm. 8.

In questo volume l'A. riassume i principali lavori di chimica inorganica effettuati dal 1921 al 1925, dividendoli in vari capitoli.

La bibliografia è breve, ma scelta con giudizio. Il libro riesce a dare in capitoli volutamente succinti, una buona idea generale delle tendenze e dei risultati della chimica inorganica odierna.

Einfuhrung in die Chem. technologie der Brennstoffe di E. Graefe. Un volume di pag. 197 e 91 fig. Ed. *Th. Steinkopff*, Dresda e Lipsia. Rm. 10.

In questo libro sono riunite, a cura del prof. Graefe, dieci brevi monografie redatte da specialisti: Teoria della combustione – Carbon fossile e suoi derivati – Gaz illuminante – Gaz industriale – Lignite – Industria del catrame di lignite – Industria degli scisti bituminosi – Torba – Petrolio – Metodi di analisi dei combustibili solidi e liquidi.

Tali monografie sono veramente utili, perchè, senza insistere sulle nozioni elementari note a tutti, danno una idea chiara dello stato attuale del problema dei combustibili.

Physikalisch-chemische grundlagen der Chemischen Technologie di G. M. SCHWAB. Un volume di pag. 130 e 32 fig. Ed. *Otto Spamer*, Lipsia. Rm. 10.

Libro originale, in cui l'A. cerca di collegare alcuni principi applicati nell'industria chimica ai concetti teorici su cui si fonda la chimica fisica moderna.

I principi teorici dello studio dei colloidi, della statica e cinetica chimica, della fotochimica, ecc., sono presi come base di interessante discussione dei vari problemi tecnici.

L'état colloïdal et l'industrie di W. KOPACZEWSKI. Volume II. Applications industrielles des propriétés colloïdales. Un volume di pag. 344 e 68 fig. Ed. *Ch. Béranger*, Paris & Liège. Fr. 70.

In questo II volume l'A. espone le applicazioni delle proprietà meccaniche e elettriche dei colloidi (I e II parte) e le condizioni di equilibrio dello stato colloidale (III parte).

Nel II volume è compreso l'indice per Autori e per materie dei due volumi.

Questo libro, in cui la bibliografia è completa ed esatta, facilita lo studio dei vari argomenti.

Laboratoriumsbuch für die Lack und Farbenindustrie di H. WOLF. — Un volume di pag. 115 con 17 fig. *Edit. W. Knapp*, Halle. Rileg. in tela. Mk. 6,60.

Volumetto che ha il pregio di raccogliere in un tutto coordinato i metodi di analisi, concernenti resine, olii, solventi, vernici, siccativi, smalti, colori minerali ecc. ecc.

Questo libro è il venticinquesimo della serie di monografie dirette da M. Wohlgemuth, e destinate ad uso dei laboratori delle industrie chimiche ed affini.

Die Raffination der Oele und Fette di PAUL POLLATSCHEK. — Un volume in 8° di pag. 99 con 36 fig. *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft*, Stuttgart, 1927. Rm. 9.

In questo volumetto è trattato con indirizzo pratico l'interessante argomento della raffinazione degli olii - Metodi di raffinazione con sistemi meccanici (autochiarificazione, filtrazione, centrifugazione) e con procedimenti chimici (con acidi, con alcali, con sostanze tanniche) - Eliminazione degli acidi grassi liberi, deodorazione.

Nitide illustrazioni rendono il manuale più interessante.

Allgemeine uhd Physikalische Chemie, parte I e II di HUGO LAUFFMANN. — 4 ediz., Un volume rileg. in 16° di pag. 153 con 12 fig. *W. de Gruyter e C.*, Berlino-Lipsia, 1927. Mk. 1,50.

Questi volumetti racchiudono un ben ordinato e comprensivo riassunto di nozioni e leggi, sugli stati di aggregazione (gas, liquidi, solidi, soluzioni) e sulle trasformazioni chimiche (leggi generali, equilibri chimici, reazioni). La chiarezza e la concisità dell'esposizione rendono il libro idoneo per lo scopo propostosi dalla collezione Göschen.

Schiess-und Sprengstoffe di PH. NAOUM. — Un volume in 8° di pag. 199 con 12 fig. Mk. 12,50 rileg. *Ed. Th. Steinkopff*, Leipzig, 1927. Mk. 14.

Dopo una esposizione sulla teoria dell'esplosivo, l'A. passa in rassegna i vari tipi di esplosivi, indicandone la fabbricazione, i pregi, i difetti, l'impiego, dalla polvere nera, alla nitroglicerina, alla nitrocellulosa, ai composti nitro-aromatici, alla dinamite e gelatina, agli esplosivi al nitrato di ammonio, al clorato ed al perclorato, ed all'aria liquida.

Un capitolo è dedicato ai mezzi di accensione (capsule e micce) con speciale riguardo all'impiego della miccia detonante.

Accenna infine all'esercizio delle miniere di carbone, soffermandosi alle speciali misure di sicurezza per i lavori di mina delle medesime.

Uno dei pregi del libro è la letteratura accuratamente raccolta ed aggiornata.

I mezzi chimici nella lotta contro le malattie delle piante. Fabbricazione, impiego, azione, di A. CARUGHI e C. PAOLONI. — Un volume in 16° di pag. 358 con 13 fig. *U. Hoepli*, Milano, 1928. L. 18.

In questo manuale l'A. passa in rassegna gli anticrittogamici e gli antiperonosporici, a base di zolfo e a base di rame, la vasta serie degli insetticidi e riporta la loro preparazione, le loro proprietà, il loro modo d'impiego.

Kolloidchemie der Staerke di M. SAMEC. — Un volume in 8° di pag. XIX-509. *Th. Steinkopff*, Dresda, 1927. Rm. 30.

Nel primo capitolo sono studiate per esteso le caratteristiche fisiche e chimiche delle sostanze costituenti l'amido; nel secondo capitolo si tratta la questione della molecola elementare dell'amido attraverso la costruzione micellare del Nägeli, i tentativi di Prigsheim e la polemica di Karrer. Il terzo parla della questione della struttura del granulo e del processo di stratificazione. Seguono poi le proprietà fisiche del granulo come adsorbente verso l'acqua, gli acidi, le basi, i sali.

Alcuni capitoli sono dedicati al processo di formazione della salda sotto varie condizioni, ai cosidetti amidi solubili ed ai soli d'amido ultrafiltrati. Segue lo studio esauriente delle soluzioni amilacee e delle reazioni più o meno caratteristiche date dall'iodio. Per ultimo vengono ampiamente discusse le proprietà colloidali delle varie qualità di amido e dei prodotti similari ; e chiude il libro un capitolo sulle destrine.

Konduktometrische Titrationen di I. M. KOLTHOFF. — Un volume in 8⁰ di pag. 94 con 26 fig. *Th. Steinkopff*, Dresda e Lipsia.

In questo libro il Kolthoff espone in forma facilmente accessibile il metodo di analisi chimica, che è fondato sulla misura della conducibilità elettrica di elettroliti.

L'A. dedica tre capitoli di carattere introduttivo all'esposizione delle principali proprietà degli elettroliti ; dei principi della titolazione col metodo della conducibilità ; sul modo di eseguire la titolazione col metodo della conducibilità.

Indi in sette capitoli tratta : delle analisi per neutralizzazione col metodo della conducibilità ; delle curve di conducibilità di acidi e di basi importanti in pratica ; dell'analisi per precipitazione col metodo della conducibilità e dell'analisi dei sali complessi ; delle determinazioni degli anioni ; della determinazione dei cationi ; dà un prospetto delle analisi per precipitazione col metodo della conducibilità fin qui eseguite e discusse dai vari Autori ; indica alcuni impieghi pratici dell'analisi per titolazione col metodo della conducibilità (analisi del vino, della birra, delle marmellate, dell'acqua da bere, del latte, ecc.).

Texikologische Chemie di E. MANNHEIM. — Un volume di 135 pag. e 5 fig. nel testo (Sammlung Goschen) ; *Ed. Walter de Gruyter & C.*, Berlino e Lipsia. Mk. 1,50.

Questo manuale della collezione Goschen è utile a coloro che vogliono eseguire analisi tossicologiche. Nell'introduzione sono esposti i problemi che possono presentarsi, in capitoletti separati sono descritte le reazioni dei veleni minerali e degli alcaloidi. In un capitolo si tratta dell'analisi e del dosaggio dei veleni. Infine è descritta la preparazione dei reattivi che occorrono nelle analisi tossicologiche.

Le fibre tessili, di CAMILLO PERTUSI. — Un volume di pag. 111 in 16⁰ con 54 fig. *Ed. S. Lattes & C.*, Torino. L. 8,50.

In questo volumetto l'A. descrive in forma semplice e piana le origini, la classificazione, le caratteristiche e la lavorazione delle fibre tessili.

Esso risponde bene allo scopo cui è destinato, cioè a dare le sufficienti cognizioni, in questo campo, agli studenti delle scuole di Arte tessili ed affini.

Photochimie, di A. Berthoud. — Un volume di pag. 323, *Ed. G. Doin,* Parigi. Frs. 40.

L'importanza degli studi sulla fotochimica non ha bisogno di essere messa in rilievo. È, quindi, importante che il Berthoud, che ha in questo campo una competenza specifica, abbia esposto in un insieme coordinato e coerente tutti i principali dati fotochimici di ordine sia sperimen tale che teorico.

La struttura del libro ci viene detta dall'Autore medesimo : « Abbiamo creduto utile di richiamare brevemente le nozioni fondamentali relative alla natura e alle proprietà dell'energia raggiante e specialmente le leggi e la teoria dell'assorbimento e della emissione della luce, la cui importanza è fondamentale per la fotochimica ». Queste questioni sono state trattate nella prima parte dell'opera, come pure i fenomeni di fotoluminescenza. Lo studio dei fenomeni fotochimici proprjamente detti costituisce la seconda parte che è molto più estesa. Per dare una idea la più chiara possibile dello stato attuale della nostra conoscenza e farne in qualche modo una sintesi, i dati sperimentali sono stati raggruppati in una serie di capitoli consacrati ciascuno a una legge o a una teoria (legge dell'equivalenza, ipotesi radiochimica) sia all'influenza di taluni fattori (catalizzatori, sensibilizzatori, polarizzazione della luce), sia a fenomeni fotochimici di un determinato tipo (trasformazioni non invertibili, fototipia ecc.).

Die Herstellung Kolloider Lösungen anorganischer Stoffe, di J. Reitstötter. — Un volume di pag. 62. *Ed. T. Steinkopff,* Dresda e Lipsia.

Questo libro è un manuale assai pratico ed utile riguardante la preparazione delle soluzioni colloidali degli elementi e dei loro sali. Per ogni soluzione da preparare sono date tutte le indicazioni occorrenti, per cui il libro riesce di grande utilità.

La Physique moderne et l'Electron, di A. Boutaric. — Un volume di pag. 257, *Ed. Felix Alcan,* Parigi.

In questo trattato la questione dell'elettrone è presentata sotto tutti gli aspetti. Sono studiate le proprietà generali dell'elettrone, le sorgenti di elettroni, la funzione dell'elettrone nella fisica contemporanea e particolarmente il problema della struttura dell'atomo e le applicazioni dell'elettrone.

Lehrbuch der Enzyme di CARLO OPPENHEIMER. — Un volume di pag. 660. *Ed. Georg Thieme*, Lipsia, Mk. 33.

Questo volume dell'Oppenheimer è il coronamento della magistrale opera pubblicatasi in fascicoli « Die Fermente und ihre Wirkungen ». Un grosso trattato, infatti, se è utile per la consultazione, lo è certamente meno per l'uso che di esso può fare chi vuole dare uno sguardo d'insieme ad una speciale branca.

Molto opportunatamente l'A. in questo trattato ha sintetizzato tutta l'opera citata, conservando la stessa disposizione della materia, e la medesima numerazione dei capitoli in modo che riesce facile riferirsi all'opera principale. La parte fisico-chimica è stata redatta in collaborazione con R. Kuhn di Zurigo ed è aggiornata fino al 1927. L'opera è divisa nelle seguenti parti : *Parte generale :* (chimica degli enzimi - influenza dei fattori fisici e chimici sulla loro attività - cinetica dei fermenti - biologia dei fermenti) - *Parte speciale :* 1° gruppo : idrolasi (esterasi, carboidrasi, proteasi, ecc.) 2° gruppo : desmolasi (zimasi, deidrasi, catalasi).

Pyrosole, di RICHARD LORENZ e WILHELM EITEL. — Un vol. di pag. 290 con 64 figure e 20 tavole nel testo. *Ed. Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H.*, Lipsia. Rilegato L. 20.

Il primo capitolo di questo libro comprende la storia e la nomenclatura del « Pyrosole » (termine creato dal Lorenz) ; il capitolo secondo tratta dei composti alogenici importanti per la teoria e l'immagine latente in fotografia ; il capitolo terzo è consacrato ai « pjrosoli » propriamente detti ; i capitoli quattro e cinque descrivono i pironefediti ; il capitolo sesto discute le diverse teorie proposte per l'immagine fotografica latente, mentre il capitolo settimo è uno studio dei dispersoidi nel regno minerale.

Die Fermente und ihre Wirkungen, di CARL OPPENHEIMER. — Volume IX di pag. 187 con 8 figure nel testo. Volume X di pag. 175 con 15 figure nel testo. Volume XI di pag. 175 con 6 figure nel testo. Volume XII di pag. 126 con 8 figure nel testo. Indice di 164 pag. *Ed. George Thieme*, Lipsia. Il volume completo con 73 figure nel testo. M. 177, rilegato M. 193.

Di questa importantissima opera dell'Oppenheimer abbiamo già segnalato la pubblicazione dei primi fascicoli. L'opera è ora giunta alla fine della pubblicazione avvenuta con grande rapidità.

I fascicoli IX e X trattano dei fermenti che provocano decomposizioni, così le zimasi che decompongono gli idrati di carbonio. Nel fascicolo XI e nel XII è trattata la decomposizione degli esosi con cellule vegetali e animali, poi le diverse deidrosi e infine le catalasi. Nel fascicolo XIII è riportata una estesa bibliografia.

La fine della pubblicazione sarà appresa con piacere dai laboratori di ricerca che nei volumi dell'Oppenheimer trovano materiale prezioso per le applicazioni e le indagini nel campo dei fermenti.

Gesammelte Abhandlungen di F. KEHRMANN. — Un volume di pag. 266 e 237 fig. nel testo. *Ed. Georg Thieme*, Lipsia. M. 24.

Questo trattato ha una speciale importanza giacchè in esso l'Autore ha raccolto i numerosi lavori originali fatti nel suo laboratorio dal 1890 al 1925 sulle relazioni tra costituzione e colore dei composti organici. La prima parte è dedicata alle pubblicazioni di natura teorica; nella seconda parte è dato uno sguardo d'insieme ai risultati ottenuti dal 1900 al 1925, specialmente alle numerose misure di analisi spettrale.

In questo volume M. Santoz espone i lavori fatti dal 1916 nel campo nuovo e assai interessante della determinazione delle formule di struttura delle materie coloranti dall'esame e dalla discussione delle forme dei loro spettri d'assorbimento.

Kolloidchemie, di RAPH. ED. LIESEGANG. — 2 ediz., un volume di pag. 176. *Ed. Theodor Steinkopff*, Dresda e Lipsia. Mk. 8.

Questa seconda edizione del libro del Liesegang ha speciale importanza giacchè il volume fa parte della « Collezione Wissenschaftlichen Forschungsberichte » e quindi dà cognizione dei più importanti lavori comparsi dopo l'anno 1914.

Structure des molécules, di VICTOR HENRI. — Un volume di pag. 122, 3 tavole. *Ed. Libr. Scient. Hermann*, Parigi. Frs. 20.

Questo volume è la raccolta di alcune conferenze tenute dall'Autore presso il laboratorio del Prof. Charles Moureu e alla Sociétè de Chimie Physique, cioè:

I. — *Polarité des molécules.*
II. — *Structure des molécules déterminée par les Rayons X.*
III. — *Spectres d'absorption des vapeurs et structures des molécules.*
IV. — *Prediciossalion des molécules.*
V. — *Structure du benzène et de ses dérivés.*

Trattato di chimica organica, di A. F. HOLLEMANN. — 3 ediz. traduzione italiana di G. PLANCHER. — 1 Volume di pag. 596 e 85 fig. *Ed. Soc. Ed. libraria*, Milano. L. 72.

Il trattato dell'Holleman non ha bisogno di presentazione. Esso, redatto in forma didatticamente ottima, ha servito a parecchie generazioni

di chimici, e provvidenziale parve la traduzione fattane dal Plancher, quando di trattati italiani di chimica si era in difetto.

Ora il prof. Plancher ha approntato la terza edizione italiana curata con amore e con particolare competenza. E questa nuova edizione continuerà ad avere, certamente, la fortuna delle precedenti.

Solubilities of inorganic and organic compounds di A. SEIDELL. — Un volume di pag. 570. *Ed. D. van Nostrand Co.*, New York, agenti per l'Europa: Gauthiers-Villars, Paris. — Supplemento alla II ediz. - I due volumi frs. 350.

Questo volume è una raccolta di dati quantitativi delle solubilità. Un primo volume fu pubblicato nel 1919 composto di 845 pagine; il secondo che si pubblica ora (1928), comprende 570 pagine.

Praticamente sono state raccolte tutte le determinazioni che dieno garenzia e l'assenza di informazioni sopra taluni miscugli denota che nulla è sicuro.

Il fatto che il libro è essenzialmente composto di dati numerici, ne rende possibile l'uso anche a coloro che sconoscono la lingua inglese.

Où en est la chimie industrielle di A. CHAPLET. — Un volume in 8° di pag. 296. *Ed. Gauthier-Villars & C.ie*, Parigi. Frs. 25.

Il quadro che l'A. si è proposto di fare dello stato attuale delle industrie chimiche ha per scopo di far conoscere la necessità delle numerose fabbricazioni dal punto di vista economico; di far comprendere l'economia delle principali industrie chimiche in modo intelligibile a tutti; di esporre il meccanismo dell'evoluzione delle arti chimiche mostrando l'interesse dal punto di vista scientifico, sociale, economico.

L'A. ha poi cercato di introdurre i termini tecnici poco a poco, in modo da facilitare la comprensione del libro, essendo esso destinato non esclusivamente ai chimici.

Fotografie, numerosi disegni di apparecchi, e sopratutto schemi rappresentanti insieme di fabbricazione, rendono il volume più efficace.

Problèmes et calculs de Chimie générale (Recueil destiné aux Elèves des grandes Ecoles et aux Etudiants en Chimie) di R. HOCART. — Un volume in 8° di 182 pag. *Ed. Gauthier-Villars & C.ie*, Paris. Frs. 30

Il presente volume ha lo scopo di illustrare, con esempi vari, talune delle nozioni più importanti di chimica generale e di aiutare, così, il lettore a risolvere problemi che si presentano correntemente nei laboratori, durante lo studio delle reazioni chimiche.

Il volume specialmente adatto agli studenti, ha anche interesse per i chimici dei laboratori e delle fabbriche.

Guide pratique de l'expert chimiste en denrées alimentaires di G. Pellerin. — Un volume in 8°, 1928 (3 ediz.) di 420 pag. e 21 fig. *Ed. Médicales N. Maloine*, Parigi. Frs. 50.

Questa terza edizione di un trattato già assai conosciuto fornisce ai chimici specialisti tutte le indicazioni necessarie per condurre a termine bene una perizia. Perciò, l'A. dà per ogni sostanza i metodi tecnici analitici più sperimentati e meglio stabiliti dalla pratica corrente; la composizione di ciascuno di essi secondo i documenti ufficiali della repressione delle frodi, gli elementi di interpretazione dei risultati delle analisi e le conclusioni che se ne debbono trarre, grazie ad esempi numerici, ogni volta che un dubbio sembri sollevarsi sull'interpretazione di un testo.

La trattazione di ogni argomento è stata ridotta allo stretto necessario, ciò che rende il trattato di facile lettura, di comodo uso nei laboratori.

La chimie d'hier et d'aujourd'hui di M. Kirrmann. — Un volume in 8° di 148 pag. (della « Encyclopédie Gauthier-Villars, diretta da M. Magué) *Ed. Gauthier-Villars & C.*, Parigi. Frs. 15.

Questo libro non è un trattato di chimica; è una specie di introduzione allo studio della chimica; scritto con lo scopo di far comprendere anche ai profani tutta l'importanza che questa scienza e le sue applicazioni hanno per l'economia e il progresso mondiale.

Esso è di piacevole lettura ed avrà quindi larga diffusione.

Handbuch der anorganischen Chemie di R. Abegg, Fr. Auerbach e I. Koppel, volume IV. *Ed. S. Hirzel*, Lipsia. Rm. 45.

Quest'opera compare a più riprese giacchè la morte dei prof. Abegg e Auerbach ne ha ritardato la pubblicazione, che è oggi curata dal prof. Koppel di Berlino.

Il presente volume comprende gli elementi della prima parte del sesto gruppo cioè l'ossigeno, lo zolfo, il telenio, il tellurio e il polonio.

La ipodermoterapia nella tecnica farmaceutica e nella pratica medica, di U. Cazzani. Un volume di pag. 563, con numerose illustrazioni. Ed. *Istituto Sieroterapico Milanese*, Milano 1928 L. 40.

In un periodo in cui nella terapia si fa largo uso di iniezioni, siano esse sottocutanee, intramuscolari, endovenose, un trattato scritto con com-

petenza sul modo di preparazione delle soluzioni o sospensioni usate a tale scopo riesce grandemente utile.

Il Dott. Cazzani ha, quindi, ben fatto sobbarcandosi alla fatica di comporre questo trattato. Esso è diviso in due parti : nella prima c'è tutta la tecnica della preparazione dei prodotti iniettabili ; la seconda è un vero dizionario dei medicamenti iniettabili, elenco di prodotti per ciascuno dei quali sono indicati i caratteri, la incompatibilità, la posologia, gli effetti.

Il chimico, il medico e il farmacista con piacere vedranno la pubblicazione in questione.

Gli acidi inorganici - solforico, nitrico, cloridrico. Fabbricazione macchinari e impianti di A. AITA e H. MOLINARI. — Un volume di pag. 472, 321 incisioni e varie tabelle. *Ed. Ulrico Hoepli,* Milano. L. 48.

In questo libro viene trattata la fabbricazione dei tre principali acidi minerali ; esso potrà quindi riuscire utile a coloro che si occupano dell'industria degli acidi minerali.

Dizionario di sinonimi e composti chimici con relative formole e pesi molecolari e le terminologie (Chimica-Farmacia-Alchimistica) di C. CRAVERI. Un volume di pag. 316. *Ed. Ulrico Hoepli,* Milano. L. 35.

Questo dizionario contiene più di 30.000 termini riferentisi alla chimica, alla farmacia e all'alchimia ; ogni nome di composto chimico è seguito dalla formola relativa e dai sinonimi.

Esso è utile anche per la comprensione di testi di chimica antichi nei quali sono riportati termini caduti in disuso o anche numerosi sinonimi che designano lo stesso composto ; in particolar modo per la comprensione delle memorie pubblicate tra il 1700 e il 1840, epoca in cui la nomenclatnra chimica era molta confusa.

Die Korperfarben di H. WAGNER. — Volume XIII della collezione « Chemie in Einzeldarstellung » diretta dal Prof. J. SCHIMDT. — Un volume di pag. 516 e 39 fig. *Ed. Wissenschaftliche Verlagsges. M. B. H.*, Stuttgart. Rm. 33.

Questo libro redatto sia per i chimici che per gli industriali tratta la questione dei costituenti dei colori.

Nella prima parte del volume si parla delle proprietà ottiche, chimiche e fisiche dei corpi che entrano nella fabbricazione dei colori ; la seconda tratta diffusamente della fabbricazione dei colori minerali e organici ; due altri capitoli poi si occupano delle applicazioni e dell'esame dei colori.

Questo libro che è di facile consultazione, data la disposizione metodica e gli indici (comprendenti pure un elenco di brevetti menzionati nel libro stesso) contiene anche una vasta bibliografia.

Handbuch der Bialogischen arbeitsmethoden diretto dal Prof. EMIL ABDERHALDEN. *Ed. Urban & Schwarzenberg*, Berlino, Vienna.

Di questa opera abbiamo già altre volte detto l'importanza e la grandiosità delle linee.

Crediamo utile dare un elenco dei fascicoli fin qui pubblicati.

Fascicolo 14: Zusammengesetzte Eiwesskorper. Proteide. *Nukleoproteide, Nukleinsauren & Ihre Abbaustufen* di STEUDER; Thannaauser & Winterstein. Un volume di pag. 185, M. 27.

Fascicolo 17: *Chromolyse Sauerstoffe & Reduktionsorte* di P. G. UNNA. Un volume di pag. 86.

Fascicolo 20: *Kautschuk & Flechtenstoffe* di E. FONROBERT; C. Harrie; V. Grafe; W. Brieger. Un volume di pag. 438, M. 96.

Fascicolo 21: *Intravitale Farbung von Protozoen* di P. VONWILLER; *Vitale Farbungen der Tierzellen* di W. v. MOLLENDORF. Un vol. di pag. 65.

Fascicolo 29: *Meth. zur Bestimmung der Zusammensetzung der Nahrungsmittel der Tiere* di E. HASELHOFF; *Methodik des ernahrungssystems Von. V. Pirquet* di F. v. GROER; *Systematische Futterungsversuche mit Kunstlich Zusammengesetzen Nahrstoffgemischen* di M. ARON e R. GRALKA. Un volume di pag. 194.

Fascicolo 32: *Nachweis & Bestimmung der Gifte auf Chemischen Wege* di W. AUTENRIETH. Un volume di pag. 420, L. 30.

Fascicolo 39: Id. *Nachweis & Bestimmung von Porphyrin im blutserum in der leber, Niere & Anderen Organen & in Knochen; Bildung, Vorkommen & Merkmale des hamatins, dessen nachweis & Bestimmung in blutserum* di O. SCHUMM; *Darstellung der proteine der pflanzenwelt* di T. B. OSBORNE e E. STRAUSS; *Darstellung von kristallisiertem eiweiss* di F. N. SCHULZ; *Eigentliche proteine* di F. SAMUELY e E. STRAUSS; *Proteinoide* di E. STRAUSS. Un volume di pag. 225, M. 67,20.

Fascicolo 42: *Nachweis, isolierung, abbau & aufbaustudien auf dem gebiete der gerbstoffe* di K. FREUDENBERG; *Isolierung nachweis & abbaustudien auf dem gebiete der saponine* di E. SIEBURG. Un volume di pag. 145 M. 62,40.

Fascicolo 60: *Proteine,* vari articoli, di H. STEUDEL, J. POHL, E. STRAUSS, ecc. Un volume di pag. 223, M. 198.

Fascicolo 68: *Nahrungs & Genussmitteluntersuchung,* articoli vari di C. GRIEBEL, E. SPAETH, P. BUTTENBERG, ecc. Un volume di pag. 526.

Fasciscolo 74: *Stoffwechsel,* 2 articoli di A. LOEWY E W. WOLTZ. Un volume di pag. 105, M. 594.

Fascicolo 67: *Gifte* di H. FUHNER. Un volume di pag. 191.

Fascicolo 78: *Fermentforschung,* vari articoli di S. FRANKEL, E. REISS S. GRAFF, ecc. Un volume di pag. 142.

Fascicolo 84: *Harze & Pflanzenfarbstoffe,* vari articoli di A. TSCHIRCH, H. RUPE, M. JETZER ecc. Un volume di pag. 231.

Fascicolo 85: *Meth. Z. untersuchung der protopalsmabewegung & anderer primitiver bewegungsarten* di H. ERHARD; *Allgemeines Z. metodik*

der vergleichenden physiologie di H. F. JORDAN; *Physikalisch-Chemische untersuchung an tierischen zellen & geweben* di R. HOBER. Un volume di pag. 159.

Fascicolo 87: *Nachweis & bestimmung von Giften auf physikalischem wege* di TH. SABALITSCHKA; *Nachweis & Bestimmung von Giften durch elektrolyse* di TH. SABALITSCHKA. Un volume di pag. 165.

Fascicolo 88: *Nahrungs & Genussmitteluntersuchungen*, vari articoli di O. BUTTNEBERG, J. TILLMANS & R. STROHECKER, E. SCHOWALTER ecc. Un volume di pag. 367.

Fascicolo 91: *Eiweissabbauprodukte und verwandte verbindungen*, articoli vari di A. ELLINGER, E. ABDERHALDEN, E. WERTHEIMER, ecc. Un volume di pag. 152.

Fascicolo 92: *Nahrungs & Genussmitteluntersuchung* di E. SPAET. Un volume di pag. 181.

Fascicolo 98: *Phys. wertbestimmung von Giften & giftkombinationen an warmblutern & deren Organen* di W. STORM VAN LEEUWEN; *Meth. beim Arbeiten mit sensibilisierenden fluoreszierenden Stoffen* di H. VON TAPPEINER; *Der Nachweis photodynamischer wirkungen fluoreszierender Stoffe am lebenden Warmbluter* di H. PFEIFFER. Un volume di pag. 173.

Fascicolo 104: *Nahrungs & Genusmitteluntersuchung* di E. SPAETH, P. BUTTENBERG, A. BEHRE. Un volume di pag. 133. Frs. sv. 6.

Fascicolo 117: *Die Blattfarbstoffe* di R. WILSTATTER. Un volume di pag. 70. Frs. sv. 3,40.

Fascicolo 121: *Pflanzenuntersuchungen*. Articoli vari di F. WEBER, K. MULLER. Un volume di pag. 100. Frs. sv. 5,25.

Fascicolo 123: *Heterozyklische Verbindungen* di K. KAUTZSCH e J. SCHMIDT. Un volume di pag. 319. Frs. sv. 5,00. p. I.

Fascicolo 127: *Nahrungs & Genussmitelluntersuchung*. Articoli vari di K. AMBERGER, C. GRIEBEL, R. KISSLING. Un volume di pag. 191. Frs. sv. 11,40.

Fascicolo 131: *Heterozyklische Verbindungen* di K. KAUTZSCH e J. SCHMIDT. Un volume di pag. 268. p. II.

Fascicolo 135: *Pflanzenuntersuchungen* di H. WINKLER e B. NEMEC. Un volume di pag. 101. Gm. 4,20.

Fascicolo 145: *Methoden zur biochemischen untersuchung des Bodens* di J. STOKLASA. Un volume di pag. 262. M. 9,60.

Fascicolo 146: *Die phys. untersuchung des Bodens* di A. MITSCHERLICH; *Die meth. zur untersuchung der Bodenkolloide & Ihre eigenschaften* di G. HAGER; *Gesamtanalyse von pflanzenmaterial* di V. GRAFE. Un volume di pag. 203. M. 7,50.

Fascicolo 154: *Fermentforschung*. Vari articoli di J. GRUSS, O. SVANBERG, ecc. Un volume di pag. 122. M. 4,80.

Fascicolo 166: *Fermentforschung*. Articoli vari di S. G. HEDIN, R. CHODA, H. v. EULER, ecc. Un volume di pag. 259. M. 10,50.

Fascicolo 174: *Oxydation & Reduktion* di R. STOERMER. Un volume di pag. 456. M. 21,00.

Fascicolo 175: *Meth. zur bestimmung der zusammensetzung der Nahrungs mittel der pflanzen* di H. NEUBAUER. Un volume di pag. 145. M. 6,00.

Fascicolo 176: *Methodik d. chemischen Stoffwechselversuche* di R. BERG; *Die Methoden der vitaminforschung* di C. FUNK; *Quantitative bestimmung der Purinstoffwechsels* di A. SCHITTENHELM e K. HAPPUDER. Un volume di pag. 201. M. 8,40.

Fascicolo 186: *Best. titrationsacidilat in pflanzenextrakten* di H. LUERS; *Bestimmung des formoltitrierbaren Stickstoffes in pflanzenextrakten* di H. LUERS; *Nachweis der Assimilation des luftstickstoffes* di A. KOCH; *Meth. z. bestimmung der aufnahme org. Stoffe durch die hohere Pflanze* di W. KOTTE, ecc. Un volume di pag. 112. M. 4,80.

Fascicolo 202: *Flockung v. Kolloiden die bestimmung des isoelektrischen punktes* di E. BLOCH; *Meth. z. bestimmung der adsorption* di A. FODOR; *Meth. d. biologischen dispersoidanalyse* di v. HAHN; *Ermittlung der struktur von kolloiden mizellen* di R. RIWLIN; *Ultrafiltration & elektro ultrafiltration* di H. BECHHOLD. Un volume di pag. 385. M. 93,30.

Fascicolo 211: *Die bitterstoffe* di W. Beth; *Neuere meth. der isolierung & des nachweises von porphyrinen* di H. FISCHER. Un volume di pagine 146. M. 7,20.

Fascicolo 218: *Fermentorschung.* Articoli vari di A. FODOR, C. NEUBERG, G. AHLGREN, ecc. Un volume di pag. 187. M. 9,00.

Fascicolo 234: Allgemeine Chemische Methoden: *Diazolieren* di S. ELDBACHER; *Atzalkalischmelze nitrieren* di E. MASCHMANN. Un volume di pag. 185 M. 10.00.

Fascicolo 237: Id.: *Alkylieren* di J. HALBERKANN. Un volume di pag. 219. M. 12,00.

Fascicolo 240: Id.: *Acylieren acetalieren* di J. HALBERKANN. Un volume di pag. 275. M. 16,00.

Fascicolo 244: Id.: *Aminieren & amidieren* di H. SIECKEL. Un volume di pag. 198. M. 10.00.

Fascicolo 246: *Alkaloide* di R. SEKA. Un vol. di pag. 415. M. 22.00

Fascicolo 248: Methoden der Kolloidforschung: *Elektrodialyse* di M. SPIEGEL; *Die methoden zur bestimmung der beweglichkeit & der ladung kolloider teilchen* di A. TISELIUS; *Molekulargewichtsbestimmung der eiweiskorper durch zentrifugierung* di T. SVEDBERG. Un volume di pag. 125. M. 7,00.

Fascicolo 254: *Chemische reaktionen Organischer korper im ultravioletten light & im light der sonne di* F. BACHER. Un volume di pag. 629. M. 32,00.

Lehrbuch der organischen Chemie di P. KARRER. — Un volume di pag. **884** e **10** fig. *Ed. G. Thieme*, Lipsia. Rm. 34.

Scopo di questo manuale è quello di orientare gli studenti nella moltitudine crescente dei composti chimici per facilitare sopratutto la cono-

scenza dei metodi di sintesi e della determinazione della costituzione dei corpi.

Perciò l'A. ha redatto, per la maggior parte dei composti che descrive, la storia della loro scoperta e l'identificazione della formola; occupandosi a lungo dei problemi di stereochimica.

Come classificazione generale ha mantenuto nelle grandi linee quella classica, dividendo i composti in alifatici, carbociclici e eterociclici. Sono anche trattati ampiamente i composti naturali.

Dispersoidanalyse di F. V. von HAHN (vol. III dell'Handbuch der Kolloidwissenschaft in einzeldarstellung pubblicato sotto la direzione di Wo. OSTWALD). Un volume di pag. 553 e 165 fig. *Ed. Th. Steinkopff*, Dresda e Lipsia. Rm. 39.

Questo libro ha per scopo, come gli altri della stessa collezione, di riassumere, con chiarezza e completamente, ciò che già si sa, in questo campo.

Tale inventario nella chimica dei colloidi è molto utile. L'analisi dispersoidale presenta per lo studioso di scienze naturali e per il tecnico una importanza capitale.

Questo libro non trascura nulla di importante; basta appena accennare che l'indice per Autori, riporta 714 nomi, quello per materie 1028 argomenti e quello per sostanze chimiche 666. Non manca l'esatta descrizione di metodi e di apparecchi.

Chimica bromatologica di P. SPICA. (3^a ed.) Un vol. di pag. 320 e 40 fig. Ed. C. E. D. A. M., Padova.

La costituzione e l'evoluzione della materia secondo gli ultimi risultati della fisico-chimica di M. MOTTA. Un volume di pag. 153. Ed. P. Maglione, Roma. L. 12.

Trattato elementare di chimica di R. SALVADORI. Vol. I. I fondamenti, con un capitolo sui calcoli stechiometrici, di pag. 176, L. 10,50. Vol. II. Chimica inorganica e organica, di pag. 381, L. 15. Ed. Le Monnier, Firenze.

La Catalisi di U. PRATOLONGO. Un vol. di pag. 140. Ed. U. Hoepli, Milano.

Chimica generale e inorganica di G. BRUNI (2^a ed.). Un vol. di pag. 517 e 115 fig. Libr. Ed Politecnica, Milano. L. 63.

Lezioni di merceologia di F. CANZONERI. Vol. I di pag. 286, L. 20. Vol. II di pag. 175, L. 18. Ed. La litotipo, Padova.

Trattato di chimica inorganica di G. ODDO. Un volume di pag. 867, 205 incisioni e 2 tav. Ed. Remo Sandron, Palermo. L. 75.

Chimica applicata ai materiali da costruzione di D. MENEGHINI. Un volume di pag. 279 e 63 fig. Ed. La Litotipo, Padova. L. 25.

Radiotelefonia per tutti di R. BROCARD, trad. da E. Carrara. Un volume di pag. 172. Ed. Lattes, Torino. L. 7,50.

Le nuove teorie atomiche e la costituzione della materia di L. GRAETZ, 1ª trad. italiana di C. Rossi. Un volume con 60 fig. Ed. U. Hoepli, Milano. L. 20.

Nozioni di chimica merceologica di ROMEGIALLI E RIMATORI. Un volume di pag. 328. Ed. G. B. Paravia, Torino. L. 16.

Compendio di chimica e merceologia di C. PERTUSI. Un volume di pag. 424 e 107 fig. Ed. Lattes, Torino. L. 25.

Chimica inorganica di F. SWARTS, trad. di C. Giua-Lollini. Un volume di pag. 815 e 108 fig. Ed. Unione Tip. Ed. Torinese, Torino. L. 60.

L'industria tartarica di G. CIAPETTI (man. Hoepli). Un volume di pag. 412. Ed. U. Hoepli, Milano. L. 25 (legato).

Distillazione frazionata di D. ARIIS. Un volume di pag. 421, 106 fig. e tab. Ed. U. Hoepli, Milano. L. 50.

Olii e grassi vegetali, animali, minerali di G. FABRIS (man. Hoepli). Un volume di pag. 693. Ed. U. Hoepli, Milano. L. 24 (legato).

Esperienze per un corso di chimica di R. SALVADORI e C. SPERONI. Un volume di pag. 314 e fig. Ed. Le Monnier, Firenze. L. 40 (legato).

Chimica inorganica (Trattato di chimica applicata all'industria) di E. MOLINARI. Voi. I: parte I di pag. 680, 229 fig. e 1 tav. spettr. L. 40; parte II di pag. 671, 164 fig. e due tav. micrografiche. L. 45.

Chimica organica di E. MOLINARI. Volume II, parte I di 660 pag e 252 fig. Ed. U. Hoepli, Milano. L. 45.

Alimenti genuini di G. Baccioni. Un volumetto di pag. 133 con fig. e tav. Ed. Lattes, Torino. L. 6,50.

Trattato di chimica inorganica di G. ERRERA. Un volume di pag. 530. Ed. R. Sandron, Palermo. L. 32.

Nozioni di chimica organica ad uso delle scuole medie di G. ORTOLEVA. Un volume di pag. 96. Libr. Ed. Politecnica, Milano. L. 14.

Nozioni di chimica agraria ad uso della sezione agrimensnra degli Istituti tecnici, di G. ORTOLEVA. Un volume di pag. 114. Libr. Ed. Politecnica, Milano. L. 16.

La fabbricazione delle materie coloranti derivate dal catrame di carbon fossile di A. De Mitri. Un volume di pag. 539 e 69 fig. Ed. Lattes, Torino. L. 30.

I coloranti del trifenilmetano di F. Consonno. Un volume di pag. 134. Ed. Lattes, Torino. L. 10,30.

Guida all'analisi chimica applicata alla fisiologia normale e patologica di S. Baglioni e L. Settimj. Un volume di pag. XIV-406. Ed. Ist. ed Scientifico, Milano. L. 85.

Tintura generale delle fibre tessili e sostanze affini di D. Rinoldi. Un vol. di pag. 801 ; 31 fig., 2 tav. Ed. Lattes, Torino. L. 45.

Chimica vegetale di C. Ravenna. Un volume di pag. 664 e varie figure. Ed. N. Zanichelli, Bologna. L. 80.

L'industria mineraria solfifera siciliana (Ente autonomo progresso tecn. ec. dell'industria solfifera e del Comitato Esecutivo Esposizione Nazionale Chimica p. e a.). Un volume di pag. 468. Ed. Tip. Soc. Torinese, Torino. L. 50.

Esercitazioni di fisica pratica di G. Aliverti. Un volume di pag. 238 con fig. e tab. Ed. U. Hoepli, Milano. L. 12,50 (legato).

Fabbricati e impianti industriali moderni di L. Utz (traduzione italiana di E. N. Campanazzi). Un volume di pag. 507 e 18 tav. Ed. U. Hoepli, Milano. L. 12,50.

Manuale pratico di farmacia di V. Celli. Un volume di pag. 349 e fig. Ed. Ist. Naz. medico farmacol. « Serono », Roma. L. 30.

Elementi di chimica generale di E. Cerasoli. Un volume di pag. 180. Ed. G. Fraioli, Arpino. L. 12.

Explosifs poudres gaz de combat di P. Pascal (Leçons professés à la Faculté des Sciences de Lille). Un volume di pag. 296. Ed. Hermann, Paris. Frs. 35.

Contribution à l'etude des melanges ternaires hétérogènes di J. Barbaudy (thèses présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur-es-Sciences physiques). Un volume di pag. 155. Ed. Hermann, Paris. Frs. 30.

Structure et activité chimiques (rapports et discussions). II Congrès de Chimie tenu à Bruxelles du 16 au 24 avril 1925. Un volume di pag. 672. Ed. Gauthier-Villars & Cie, Paris. Frs. 96.

Methodes actuelles d'expertises employées au Lab. Munic. de Paris, sous la dir. de A. Kling. Ed. Dunod, Paris. Vol. II, frs. 32.

Recherches sur les propriétés du hafnium di G. de Hevesy. Un volume di pag. 149 e 2 tav. Ed. Host et Son, Kopenaghen.

Le soufflage du verre di M. HALLER. Un volume di pag. 264. Ed. Dunod, Paris. Frs. 15.

Thermodynamique et chimie di A. BOUTARIC. Un volume di pag. 650. Ed. Hermann, Paris. Illustrato.

Leçons sur le carbone, la combustion, les lois chimiques di H. LE CHATELIER. Un volume di pag. 456, illustrato. Ed. Hermann, Paris. Frs. 35.

Les mathématiques du chimist di L. GAY. Un volume di pag. 208. Ed. Hermann, Paris. Doll. 0,75.

Electricité, magnetisme, electrochimie, extrait du vol. V des tables ann. de constantes di BUFFAT, HIGSON, GORDON et MALAPERT. Ed. Gauthier-Villars, Paris. Frs. 56 (anni 1917 al 1922).

Art de l'ingegnieur et métallurgie, extrait du vol. V. des tables ann. de constantes di DESCROIX. Ed. Gauthier-Villiars, Paris. Frs. 105 (anni 1917 al 1922).

La réaction de Wassermann rendue simple et précise di RODILLON. Un volume dl pag. 160. Maloine, Paris. Frs. 8.

Les spectres et la structure de l'atome di N. BOHR (3 confér.) trad. da Corvisy. Un volume di pag. 152. Ed. Hermann, Paris. Frs. 8.

Exposé concernant les résultats relatifs aux éléments isotopes di M. DE BROGLIE (Confér.). Un fascicolo di pag. 15. Hermann, Paris.

Principes de l'electrochimie di PONSINET. Un volume di pag. 215 e fig. Ed. Colin, Paris. Frs. 9.

The effects of ions in colloidal systems di L. MICHAELIS. Un volume di pag. 108, legato e illustrato. Ed. Williams & Wilkins Co., Baltimore. Doll. 2,50.

Chemistry in industry ed. da E. A. HOWE. Vol. I di pag. 382 ; vol. II di pag. 392, legati. Ed. The Chem. Foundation, New York.

Research in progress at the University of Minnesota (July 1924-July 1925) di C. M. JACKSON. Un volume di pag. 306. Ed. Univ. of Minnesota, Minneapolis. Doll. 1,25.

Margarine di W. CLAYTON. Un volume legato di pag. 187, illustrato. Ed. Longmans, Green & Co., Londra.

The manufacture of Sugar from the Cane and Beet di T. H. P. HERIOT. Un volume legato di pag. 436, illustrato. Ed. Longmans, Green & Co., Londra.

Mitsuru Kuharà's on the Beckmann rearrangement. Ed. da S. Komatsu, Kioto. Un fascicolo di pag. 83.

The Petroleum handbook di St. O. ANDROS. Un volume legato di pag. 206 e fig. Ed. Shaw Publ. Co., Chicago. Doll. 2.

Dyes classified by Intermediates di R. N. SHREVE. Un volume di pag. 631, legato. The Chem. Catalog Co., New York. Doll. 10.

Plantation Rubber and the testing of Rubber di G. STAFFORD WHITBY. Un volume, legato di pag. 559. Ed. Longmans, Green & Co., Londra.

Molybdenum ores di R. H. RASTALL. Un volume di pag. 86. Ed. Murray, Londra. 5 sh.

Technical chemists pocket book di R. ENSOLL. Un volume legato di pag. 204 e 31 fig. Ed. F. N. Spon, Londra, 8 s 6 d.

Kunsteide di O. FAUST. Un volume di pag. 167 e 71 fig. Ed. Th. Steinkopff, Dresda (1928). Rm. 7,50.

Handelswichtige Anorganische chemikalien di J. BISCHOFF. Un volume di pag. 331. Ed. M. Janecke, Lipsia (1928). Rm. 12.

Textilchemische erfindungen di A. LEHNE. Fasc. I (dal 1° luglio1926 al 30 giugno 1927) Un fasc. di pag. 100. Rm. 10 (in abb. 7,50) ; (fasc. 2 dal 1° luglio al 31 dicembre 1927) ; Un fasc. di pag. 74. Rm. 6 (in abb. 4,50. Ed. Ziemnen Varlag, Wittenberg.

Atomstruktur & Atombindung di J. STARK. Un volume di pag. 198, 15 fig. e 1 tav. Ed. Polyt. Buchh. A. Seydel, Berlino (1928). Rm. 9.

Das Wasserdichtmachen von textilien di H. PEARSON trad. da Krais. Un volume di pag. 78 e 20 fig. Ed. Steinkopff, Dresda (1928). Rm. 6.

Lehrbuch d. physikalischen Chemie di K. JELLINEK. I vol. di pag. 832, 162 tab. e 337 fig. (1928) Rm. 82. II vol. p. I di pag. 272, fig. e tab. (1928) Rm. 21 ; p. II di pag. 287 con fig. e tab. (1928) Rm. 24 ; p. III di pag. 263, 148 tab. e 384 fig. (1928) Rm. 32. Ed. F. Enke, Stuttgart.

Biologische kolloidchemie di R. Ed. LIESEGANG. Un volume di pag. 127. Ed. Steinkopff, Dresda (1928). Rm. 8.

Die Unfalle beim chemischen Arbeiten di K. EGLI e E. KUST. Un volume di pag. 261 legato. Ed. Rascher & Cie, Zurigo. Rm. 8.

Die Schwefelfarbstoffe ihre erstellung & werwendung di O. LANGE. Un volume di pag. 371 e 26 fig. Ed. O. Spamer, Lipsia.

Mineralole di E. EICHWALD (vol. VII di « Technische Fortschrittsberichte »). Un volume di pag. 151 e 9 fig. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 6.

Industrie der Fette & Seifen (vol. VIII « Technische Fortschrittsberichte ») Un volume di pag. 83. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 4.

Physikalisch-chemische mineralogie & petrologie (vol. XIII della collezione Wissenschaftliche Forschungsberichte) di W. EITEL. Un volume di pag. 174 e 54 fig. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 8.

Die Allegemeinheit des Kolloidzustandes (Kolloid & Kristalloides Losen & Niederschlagen) di P. P. von WEIRMAN. Un volume di pag. 504, 134 fig., 2 tav. e tab. (vol. I). Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 25.

Die fabrikation des Starkezuckers di E. PREUSS. Un volume di pag. 319, 40 fig. e 2 tav. Ed. M. Janecke, Lipsia.

Optische Messungen des chemikers & mediziners di F. LOWE (della collez. Techn. Fortschrittsber., vol. VI). Un volume di pag. 166 e 34 fig. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 6.

Physkalische Chemie di A. BENRATH. Un volume di pag. 107, Rm. 7,50; p. II (Thermische und Photochemische Gleichgewichts und Geschwindigkeitslehre) di pag. 192. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 8,50.

Staub-Explosionen di P. BEYERSDORFER. Un volume di pag. 125 e 14 fig. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 5,50.

Chemie technologie und analyse der Naphthensauren di M. NAPHTALI (volume VIII di « Monographien aus dem Gebiete der Fette-Chemie »). Un volume di pag. 144 e 48 tab. legato. Ed. Wissensch. Verlagsges. m. b. H. Stuttgart. Rm. 14.

Die fabrikation des Soda di H. POLITOR. Un volume di pag. 231, legato. Ed. Janeke, Lipsia. Rm. 11,60.

Braunkole und ihre Chemische Verwetung di A. FURT (vol. XI della coll. Techn. Fortschrittsber.). Un volume di pag. 135 e 8 fig. Ed. Steinkopff. Lipsia. Rm. 7.

Warmewirtschaft in der Zuckerindustrie di K. SCHIEBL. Un volume (vol. II) di pag. 174, 83 fig. e 44 tab. Ed. Steinkopff, Lipsia. Rm. 10.

Bleiweiss und andere Bleifarben di E. ZIMMER (vol. IX della coll. Techn. Fortschrittsber.). Un volume di pag. 132. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 6.

Hilfsapparate fur den Farber und Koloristen di H. SILBERMANN. Un volume di pag. 214 e 151 fig. legato. Ed. M. Ianecke, Lipsia. Rm. 9,65.

Maschinen zum bedrucken von Textilstoffen garndruck, zeugdruck, tapenendruck di H. SILBERMANN. Un volume di pag. 261 e 200 fig. legato. Ed. Janecke, Lipsia. Rm. 13,90.

Untersuchung und nachweis Organischer Farbstoffe auf spektroskopischen wege di J. FORMANEK e J. KNOP. Un volume di pag. 574, 41 fig. e 12 tav. Ed. Springer, Berlino, Rm. 36.

Lehrbuch der chemischen technologie di H. OST. Un volume di pag. 828, 330 fig. e 11 tav., legato. Ed. M. Janecke, Lipsia. Rm. 15.

Organische molekulverbindungen di P. PFEIFFER. Un volume di pag. 470 e 4 fig. Ed. F. Enke, Stuttgart. Rm. 40.

Die chemische analyse der nachweis Organischer Verbindungen di L. ROSENTHALER. Un volume di pag. 1028. Ed. Enke, Stuttgart. Rm. 39,60.

Die Tonwarenerzeugung di WILHELM RUDOLPH. Un volume di pag. 210 e 65 fig. Ed. Janeke, Lipsia. L. 15.

Kolloide in der technik di R. E. LIESEGANG (vol. IX della coll. Wissensch Forschungsber.). Un volume di pag. 157. Ed. Steinkopff, Dresda, L. 18,20.

Die Arzneibucher di A. FALCK. Un volume di pag. 178. Ed. Barth, Lipsia.

Schwefel und stickstoffstudien di F. RASCHIG. Un volume di pag. 310. Ed. Verlag Chemie g. m. b. H., Lipsia, Berlino.

Die theorie der Verbrennung di E. MENZEL. Un volume di pag. 120 e 21 fig. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 8.

Leim und Gelatine di L. THIELE. Un volume di pag. 189 e 96 fig. Ed. Janecke, Lipsia. L. 10.

Die fabrikation der Margarine di P. POLLATSCHEH (fasc. IV di « Monogr. aus dem Gebiete der Fett-Chemie »). Un fasc. di pag. Ed. Wissensch. Verlagsges. Stuttgart.

Die methoden der Organischen Chemie (Weyle Methoden) di J. HOUBEN. I volume di pag. 1121, tav. e 730 fig. Rm. 736. II volume di pag. 1115 e 41 fig. L. 100. III volume di pag. 1117 e 35 fig. . IV volume di pag. 1046 e 26 fig. Rm. 42. Ed. G. Thieme, Lipsia.

Zsismondy Festshrift. Erzganzungsband zur Kolloid Zeitschrift (vol. 36). Ed. Steinkopff, Dresda.

Die photographisch-chemische industrie di F. Wentzel (della collez. Techn. Fortschrittsber.). Un volume di pag. 363 e 43 fig. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 18,50.

Fortschritte des Kolloidchemie di H. FREUNDLICH. Un volume di pag. 109, 47 fig. e tab. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 5,50.

Die neuere entwicklung der Quantentheorie di A. LANDÉ (della coll. Wiss. Forschungsber.). Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 12.

Licht und farbe in Kolloiden di W. OSTWALD. Un volume di pag. 556, 127 fig., 79 tab. e 17 tav. Ed. Steinkopff, Dresda. Doll. 7,60.

Kolloidchemie di E. WEDEKIND (coll. Sammlung Goschen. Un volume legato di pag. 122 e 9 fig. Ed. Walter de Gruyter & Co., Berlino, Lipsia. Rm. 1,25.

Stereochemie di E. WEDEKING (coll. Sammlung Goschen). Un volume di pag. 134 e 44 fig. Ed. Walter de Gruyter & Co. Berlino, Lipsia. L. 3,75.

Die Nichmetalle und ihre Verbindungen (coll. Sammlung Goschen) di A. BENRATH. Parte I e II. Ed. Walter de Gruyter & Co., Berlino, Lipsia.

Die technische chloroalkali-elektroanalyse di J. BILLITER. Un volume di di pag. 79. Ed. Steinkopff, Dresda. Doll. 0,60.

Textilindustrie di P. KRAIS. Un volume di pag. 156. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 7,50.

Chemie und physiologie der Nuckleinstoffe di R. FEULGEN. Un volume di pag. 232 e 4 fig. Ed. Borntraeger, Berlino. L. 67,50.

Mittelungen aus dem schlesischen kohlenforschungsinstitut der Kaiser Wilhem ges. in Breslau di H. HOFMANN. Un volume legato di pag. 180. Ed. Borntraeger. L. 43,75.

Die Atome di J. PERRIN trad. da A. Lottermoser. Un volume di pag. 215. Ed. Steinkopff, Dresda. L. 26.

Leim und Gelatin di R. KISSLING. Un volume di pag. 214 Ed. Wiss. Verlagsges, Stuttgart.

Keramik di E. P. BAUER (coll. Techn. Fortschrittsber.). Un volume di pag. 143. Ed. Steinkopff, Dresda. L. 20.

Leim und Gelatine di E. SAUER. Un fascicolo di pag. 57 e 40 fig. Ed. Steinkopff, Dresda. L. 3.

Die elektrometriche Massanalyse di E. MULLER. Un volume di pag. 159 e e 20 fig. Ed. Steinkopff, Dresda. L. 13,50.

Vom Chemischen wesen und der Biologischen bedeutung des Eiweiss di W. KUSTER. Un fascicolo di pag. 18. Ed. Wiss. Verlagsges, Stuttgart. Rm. 1,30.

Die grundlagen der Dispersoidchemie di A. FEDOR. Un volume di pag. 280 e 34 fig. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 12.

Biochemie di F. HAUROWITZ. Un volume di pag. 146. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 7.

Die beschadigungen der Vegetation durch rauchsage und fabriksekhlationen di J. STOCKLASA. Un volume di pag. 487 e 36 fig. Ed. Urban und Schwarzenberg, Berlino.

Geschichte der Organischen Chemie di C. GRÄBE. Un volume di pag. 406. Ed. Springer, Berlino. Rm. 28.

Einfuhrung in der chemie di LASSAR-COHN. Un volume legato di pag. 304 e 60 fig. Ed. L. Voss, Lipsia. Rm. 13,20.

Warmewirtschaft in der Keramischen Industrie di W. STEGER. Un volume di pag. 147 e 48 fig. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 18.

Kolloidchemische technologie di R. E. LIESEGANG. I volume di pag. 80 con fig. Rm. 5. II volume di pag. 80. Ed. Steinkopff, Dresda.

Schwefelsaure sulfat Salzsaure di B. WAESER (coll. Techn. Fortschrittsber.). Un volume di pag. 131. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 7.

Wachse und ihre verwendung di K. BRAUN. Un volume di pag. 120 e fig. Ed. Janecke, Lipsia. Rm. 5,80.

Ambronn festschrift der kolloidchemischen beihefte di A. FREY e W. OSTWALD. Un volume. Ed. Steinkopff, Dresda. Rm. 18.

Bluchers auskunftsbuch fur die Chemische Industrie di O. LANGE. Due volumi legati di complessive pag. 1400. Ed. Walter de Gruyter & Co., Berlino. Rm. 70.

Die Methoden der Organ. Chemie, Ein Handuch fur die Arbeiten in Laboratorium di J. HOUBEN. Un volume di pag. 1340 e 581 fig. Ed. Thieme, Lipsia. Rm. 66.

Schule der Chemie di LASSAR-COHN. Un volume di pag. 532 e 200 fig. Ed. Wieweg und Sohn.

Lehrbuch der Anorganischen Chemie di K. A. HOFMANN. Un volume di pag. 744, 122 fig. e tav. a colori. Ed. Vieweg und Sohn.

Quarzgtas und Quarzgut di E. ALEKANDER-KATZ (coll. Sammlung Vieweg). Un volume di pag. 52 e 43 fig. Ed. Vieweg und Sohn.

Radioaktive leuchtfarben di G. BERNDT (coll. Sammlung Goschen). Un volume di pag. 108, 28 fig. e 1 tav. Ed. Vieweg und Sohn. L. 5,50.

Fortschritte der quantentheorie di A. LANDÉ. Un volume di pag. 91. Ed. Steinkopff.

Vorlesungen uber chemische technologie di H. WICHELHAUS. Un volume di pag. 447 e fig. Ed. Steinkopff. L. 44.

Die chemie in taglichen Leben di LASSAR-COHN. Un volume legato di pag. 356 Ed. L. Voss, Lipsia. M. 20.

Die Schiess und Sprengstoffe di A. STETTBACHER. Un volume di pag. 326 e fig. Ed. J. A. BARTH, Lipsia. M. 38,40.

Fortschritte in der kali industrie di C. HERMANN. Un volume di pag. 120 e 31 fig. (coll. Techn. Fortschrittsber.). Ed. Steinkopff, Dresda. M. 6,80.

Die neueren milchindustrien di L. EBERLEIN (coll. Tech. Fortschrittsber.). Un volume di pag. 119 e fig. Ed. Steinkopff. M. 6,20.

Latex di E. A. HAUSER. Un volume di pag. 231 e 74 fig. Ed. Steinkopff, Dresda. M. 17,50.

Qualitativen Analyse di L. MEDICUS. Un volume di pag. 147. Ed. Steinkopff, Dresda. M. 5.

Chemische technologie der Neuzeit di O. DAMMER, in 4 fascicoli ; I di pag. 192 e fig. ; II di pag. 192 e fig. ; III di pag. 192 e fig. ; IV di pag. 240. I primi tre Gm. 9 l'uno ; il IV Gm. 12. Ed. Enke, Stuttgart.

Taschenbuch der chemischen technologie di W. BERSCH. Due volumi: I vol. « Chem. Techn. der Anorganischen Stoffe » di pag. 483 e 65 fig. legato ; II vol. « Chem. Techn. der Organischen Stoffe » di pag. 515 e 90 fig., legato. Ed. Hartleben's Verlag, Vienna e Lipsia. L. 32,50.

Organische Chemie di C. OPPENHEIMER (vol. II di Kurzes Lehrbuch der Chemie in Natur und Wirtschaft). Un volume di pag. 471 (1928). Rm. 19. Volume I di pag. 566. Rm. 23: *Allgemeine chemie* di MATULA; *Anorganische chemie* di OPPENHEIMER. Ed. Thieme, Lipsia.

Das Anthracen und die Anthrachinone di J. HOUBEN. Un volume di pag. 890. Ed. Thieme, Lipsia (1928). Rm. 85.

Keramische materialkunde di GEZA JAKÒ. Un volume di pag. 153. Ed. Steinkopff, Dresda (1928). Rm. 7,50.

Nobelvortrage di J. PERRIN, THE SVEDBERG, R. ZSIGMONDY. Un opuscolo di pag. 58. Ed. Steinkopff, Dresda (1928). Rm. 3.

Werden und wachsen der kohlensaure industrie di O. STILLICH (Festschrift zum 75 Geburstage C. G. Rommenholler's). Un volume di pag. 80, legato.

ANNO LVIII. DICEMBRE 1928 - VII. FASC. XII.

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui: Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00
Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguiti a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Ciusa R. e Musajo L. — Sulla reazione di Doebner. – VII. β-Aminoantracene (6-XI-928).

Mingoia Q. — Composti indolici a funzione mista (25-XI-928).

Minunni G. — Nuove sintesi nel gruppo degli amino-acidi. – III. Il comportamento degli α-arilidenamino-β-cinnamolattoni con la fenilidrazina e con l'idrossilammina ed un nuovo metodo per la sostituzione dell'idrogeno con l'amino-gruppo (30-XI-928).

Musajo L. — Sulla reazione di Doebner. – VIII. Sull'acido α-fenil(β)-antrachinon-chinolin-γ-carbonico (10-XI-928).

Quilico A. e Fleischner E. — Azione dei sali di diazonio sulle catene laterali dei composti non saturi. – II. (5-XI-928).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista secondo abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il num dei volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (189 Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del volu Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo

Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.00;

per $C_{25}H_{20}ON_{8}$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst	The Analyst.
Ann.	Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim.	Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl.	Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata	Annali di Chimica applicata.
Ann. fals.	Annales des falsifications.
Arch. farm. sper.	Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei	Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci.	Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania	Buletinul societàlei de chimie din Romania.
Chem. News	Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr.	Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg.	Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie	Chimie & Indnstrie.
Compt. rend.	Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Scie
Elektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital.	Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata	Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta	Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem.	Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys.	Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg.	Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh	Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient.	Moniteur scientifique.
Pharm. Post	Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg.	Pharmaceutische Zeitung.
Radium	Radium.
Rec. trav. chim.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim.	Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei	Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital.	Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem	Zeitschrift für physiologischenchemie.